

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**DAYANA MOSCARDI DOS SANTOS**

**COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS NO MATERIAL PARTICULADO EM  
SUSPENSÃO E SEDIMENTOS SUPERFICIAIS NO EIXO LESTE-OESTE DO  
COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PR**

**PONTAL DO PARANÁ  
2008**

**DAYANA MOSCARDI DOS SANTOS**

**COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS NO MATERIAL PARTICULADO EM  
SUSPENSÃO E SEDIMENTOS SUPERFICIAIS NO EIXO LESTE-OESTE DO  
COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PR**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Área de Concentração em Biogeoquímica Marinha, do Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Sistemas Costeiros e Oceânicos.

Orientadora Prof. Dra. Eunice da Costa Machado

Co-orientadora: Prof. Dra. Ana Flávia Locateli Godoi

**PONTAL DO PARANÁ  
2008**

***À Deus, sempre presente nas minhas decisões e pensamentos e  
à minha família, amor incondicional por toda a vida  
dedico***

## **AGRADECIMENTOS**

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Centro de Estudos do Mar da UFPR, por possibilitar a realização deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Eunice da Costa Machado, pela orientação, carinho, conhecimentos transmitidos, confiança, paciência e por me apoiar em momentos difíceis. Agradeço sua compreensão e incentivo, sendo pra mim, muito gratificante trabalhar e conviver ao seu lado durante esse período.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Ana Flávia Locateli Godoi, pela co-orientação, sem a qual esse trabalho não seria possível. Agradeço sua amizade, conselhos, dedicação, constante preocupação, estímulo e cuidado dispensados em todos os momentos e, principalmente, por sempre acreditar em mim.

Ao Prof. Marco Aurélio por todo o incentivo recebido desde o início da minha formação como bióloga até a concretização deste trabalho e à Universidade Positivo por acreditarem nesta pesquisa, fornecendo fundamental apoio.

À Prof<sup>a</sup>. Mary Rosa do Instituto de Química da Unesp de Araraquara, pelo carinho e suporte, possibilitando a realização de toda a parte analítica em seu laboratório, onde adquiri experiência e valores a serem levados por toda a vida.

Aos queridos amigos José Antônio, Claudia, Allynson e Magno, pelo carinho e todo apoio recebido. Graças a eles, o período em que estive em Araraquara tornou-se muito mais do que uma experiência profissional, mas também proporcionou o surgimento de fortes laços de amizade. Também aos demais amigos do Gresco, Adriana, Guilherme, João, Felipe, Flávio e D. Marilei por toda a imensurável ajuda e atenção que recebi dentro e fora do laboratório.

Aos amigos do CEM, Bruno, Carol, Fran, Manú, Rafa, Quim, Rangel e Liciane com quem dividi grandes momentos de diversão, desabafos e companheirismo. Ao Fabian, Marcelo Lamour e aos barqueiros Abrão e Josias pelo auxílio dispensado durante as coletas.

Às sempre amigas Graziela, Karla e Luciana por me apoiarem diante das minhas incertezas e ataques de nervosismo e pela constante ajuda na execução deste trabalho. A amizade de vocês é muito preciosa pra mim!

Aos meus pais Adelaide e Laertes e ao meu irmão Diego, por tudo o que sou e que ainda pretendo ser. À minha avó Maria Moscardi pelo amor e incentivo e aos demais membros das famílias Moscardi e Esteves.

À Deus, por permitir que no meu caminho eu encontrasse todas essas pessoas tão importantes para a execução deste trabalho e para a minha vida. Também sou grata por Seu soberano amor, conforto sempre presente.

*“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”*

*Fernando Pessoa*

## RESUMO

Estudos da ocorrência de compostos organoestânicos (OTs) no ambiente marinho têm sido publicados em diversos países. Estes estudos incluem, principalmente, portos comerciais e de lazer e, mais recentemente, locais afastados da costa, sugerindo que a contaminação não é exclusiva apenas a ambientes costeiros. No Brasil, as pesquisas ainda são escassas particularmente no sul do Brasil, no estado do Paraná, onde se localiza o maior porto comercial da região. O presente estudo teve, como objetivo a avaliação da ocorrência de OTs no Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) que, por se tratar de um estuário dinâmico pode contribuir para o transporte e distribuição destes compostos, através da ação de correntes e marés. Além disso, a ocorrência de uma Zona de Máxima Turbidez (ZMT) na região, por possibilitar a ressuspensão do material particulado em suspensão (MPS), também pode contribuir no transporte dos OTs presentes nessa área. Sedimentos superficiais foram coletados com o auxílio de um amostrador de fundo, enquanto as amostras de MPS foram obtidas a partir da filtração, em filtros de fibra de vidro, de 5L de água, coletados durante meio ciclo de maré em diferentes condições (quadratura e sizígia). Os OTs foram extraídos de ambas as matrizes e quantificados por CG-PFPD. Foram detectados OTs em todas as amostras de sedimento superficial, com concentrações variando entre 250 e 3019 ng Sn.g<sup>-1</sup> sed. seco, dependendo da composição do sedimento e sua exposição a parâmetros ambientais, tais como salinidade, pH e potencial redox. Trifenilestanho (TPhT) foi detectado apenas em amostras coletadas próximas ao Porto de Paranaguá, enquanto a maior concentração de Tributilestanho (TBT) foi registrada próxima à ZMT (2796 ng Sn.g<sup>-1</sup> sed. seco). As amostras consideradas referência também apresentaram concentrações de OTs, indicando que a contaminação não é exclusiva de regiões com grande fluxo de embarcações. Na análise de MPS, todos os OTs foram detectados, inclusive os fenílicos, com concentrações entre 14 e 700 ng Sn.L<sup>-1</sup>, sendo esta avaliação inédita no país. Assim, os dados obtidos no CEP podem vir a contribuir na identificação dos possíveis impactos ambientais, que possam surgir em decorrência da presença dos OTs na região, assim como alertar para a necessidade de ações regulatórias para o gerenciamento do problema.

Palavras-chave: Compostos Organoestânicos. Material Particulado em Suspensão. Sedimentos. Zona de Máxima Turbidez. Complexo Estuarino de Paranaguá.

## ABSTRACT

Studies on the occurrence of organotin compounds (OTs) in marine environment have been published by numerous countries. They include mostly commercial and leisure harbors and, more lately, places away from the shore, suggesting that contamination is no longer exclusive of coastal environments. However, there was a lack of data at the South of Brazil, particularly in Paraná State, where the biggest commercial harbor of that region is installed. This work aimed to evaluate the OTs on Paranaguá Estuarine Complex (PEC), where hydrodynamics contribute for distribution and transport due to streams and tide activities. Moreover, the occurrence of a Maximum Turbidity Zone (MTZ) in that area allows the re-suspension and transport of suspended particulate matter (SPM) containing OTs. Surface sediment samples were collected using a Petit-Ponar sampler, and SPM samples were obtained after the filtration of 5L seawater, from different tide conditions (neap and spring), during half tide cycle on MTZ and filtered in glass fiber filters. OTs was extracted from both matrices and quantified by GC-PFPD. OTs were detected in all surface sediment samples, with concentrations ranging from 250 to 3019 ng Sn.g<sup>-1</sup> d.w., depending on sediment composition and their exposure to environmental parameters such as salinity, pH, and redox potential. Triphenyltin compound (TPhT) was detected only at samples close to Paranaguá Harbor, while the highest Tributyltin (TBT) value was registered next to MTZ (2796 ng Sn.g<sup>-1</sup> d.w). Reference samples also showed OTs contents, indicating that contamination is not exclusive to regions where large ship traffic occurs. On SPM, all OTs compounds were detected, including phenyltin compounds, with concentrations ranging between 14 to 700 ng Sn.L<sup>-1</sup>. The SPM evaluation is, to the author's knowledge, for the first time carried out in Brazil. The data obtained at PEC contribute with the identification of possible environmental impacts which could be created by the presence of OTs in that area, as well as awake to the need of regulatory actions for the problem management.

Key-words: Organotin Compounds. Suspended Particulate Matter. Sediment. Maximum Turbidity Zone. Paranaguá Estuarine Complex.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fórmulas estruturais dos principais compostos organoestânicos .....	20
FIGURA 2 - Tipos de tintas anti-incrustantes à base de OTs. Adaptado de IMO (2002) .....	23
FIGURA 3 - Fontes, distribuição e comportamento dos OTs no ambiente aquático. Adaptado de HOCH (2001) .....	25
FIGURA 4 - Processo de alquilação gerada a partir do reagente de Grignard. Adaptado de TAN <i>et al.</i> , 2004 .....	37
FIGURA 5 - Mapa de localização do CEP, no litoral paranaense, indicando seus principais componentes. Fonte: LAMOUR <i>et.al.</i> (2004) .....	41
FIGURA 6 - Cais do Porto de Paranaguá (S25°29. W48°30. a W48°33.).....	43
FIGURA 7 - Estrutura do Porto de Antonina (S25°27. W48°41. a S25°26. W48°42.).....	43
FIGURA 8 - Pontos de coleta de sedimento superficial ao longo do eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá, amostrados em julho de 2006.....	47
FIGURA 9 - Coleta de sedimento superficial: a) Medição do Potencial Redox do sedimento ainda no petete ponar; b) coleta do sedimento; c) armazenamento em bandejas de alumínio.....	48
FIGURA 10 - Pontos referência de sedimentos superficiais: Itaqui (S25°20.26'/ W48°26.55'), Benito (S25°18.2'/ W48°24.3') e Pinheiros (S25°20.4'/ W48°15.13').....	49
FIGURA 11 - Resumo esquemático da metodologia utilizada para análise dos OTs.....	51
FIGURA 12 - Procedimentos de extração dos OTs. a) Frascos contendo as amostras de sedimento liofilizadas; b) tubos de centrífuga contendo 2g de amostra; c) etapa inicial de extração utilizando o vortex; d) extratos obtidos em triplicata após etapa de centrifugação.....	52
FIGURA 13 - Clean-up e concentração das amostras. a) Passagem das amostras em coluna de alumina com extrato sendo recolhidos nas provetas; b) concentração do extrato em fluxo de nitrogênio até 1	



mL; c) Vials contendo os extratos prontos para injeção; d) Cromatógrafo a Gás .....	53
FIGURA 14 - Localização do fundeio na Zona de Máxima Turbidez (25°29.26' S 48°35.37' W) para a amostragem de Material Particulado em Suspensão na coluna d'água, realizada no inverno, em ciclo de sizígia e quadratura .....	54
FIGURA 15 - Coleta das amostras de água superficial e de fundo utilizando uma Garrafa de Niskin.....	55
FIGURA 16 - Cromatograma obtido na mistura padrão de OTs. Análise obtida em CG/PFPD com filtro de 610nm, coluna DB5, programação de temperatura 130°C (1min) – 280°C/min(10°C.min <sup>-1</sup> ) (4min), temp. injetor 250°C, temp. detector 300°C, fluxo gás de arraste 1,7 ml.min <sup>-1</sup> .....	58
FIGURA 17 - Concentração de OTs em sedimentos superficiais do eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá.....	61
FIGURA 18 - Distribuição espacial de OTs ao longo do canal de navegação do Complexo Estuarino de Paranaguá, coletados em julho/2006.....	62
FIGURA 19 - Distribuição espacial de OTs nos pontos ao longo do Porto de Paranaguá, coletadas em julho/2006 .....	62
FIGURA 20 - Parâmetros físico-químicos da amostragem. A) Valores de pH mensurados a partir da água de fundo; b) Salinidade mensurada em amostra de água de fundo, expressa em psu; c) Potencial redox (Eh) mensurado nas amostras de sedimento superficial; d) Profundidade dos pontos amostrais expressa em metros (m) .....	63
FIGURA 21 - Principais rotas de embarcações no CEP. Adaptado de MAR E COSTA (2006).....	65
FIGURA 22 - Resultados da análise de OTs encontrados em sedimentos superficiais das áreas referência.....	76
FIGURA 23 - Cromatograma típico de uma amostra de material particulado. Análise obtida no CG/PFPD com filtro de 610nm, coluna DB5, programação de temperatura 130°C (1 min) – 280°C (10 °C.min <sup>-1</sup> ) (4 min), temp. injetor 250°C, temp. detector 300°C, fluxo gás de arraste 1,7 ml.min <sup>-1</sup> .....	83

FIGURA 24 - Concentrações de OTs no MPS ao longo de meio ciclo de maré de quadratura, em situação de inverno, coletadas a cada 4h para amostras de superfície e a cada 2h para amostras de fundo.....	84
FIGURA 25 - Concentrações de OTs no MPS ao longo de meio ciclo de maré de sizígia, em situação de inverno, coletadas a cada 4h para amostras de superfície e a cada 2h para amostras de fundo.....	84
FIGURA 26 - Quantificação do MPS nas amostras coletadas durante meio ciclo de maré de quadratura durante o período de inverno na ZMT.....	85
FIGURA 27 - Quantificação do MPS nas amostras coletadas durante meio ciclo de maré de sizígia durante o período de inverno na ZMT .....	85
FIGURA 28 - Diagrama do perfil de maré em ciclo de quadratura registrados para os dias 2 e 3 de Agosto de 2006. No eixo X está representada a amplitude de maré e no eixo Y os horários de amostragem. FONTE: CEM (2008) .....	86
FIGURA 29 - Diagrama do perfil de maré em ciclo de sizígia registrados para os dias 8 e 9 de Agosto de 2006. No eixo X está representada a amplitude de maré e no eixo Y os horários de amostragem. FONTE: CEM (2008) .....	86
FIGURA 30 - Perfil de salinidade ao longo dos pontos amostrais, mensurado em período de inverno, durante meio ciclo de sizígia e quadratura .....	90

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Características físicas e químicas dos principais compostos organoestânicos .....	21
TABELA 2 - Histórico das Ações regulatórias envolvendo as tintas à base de OTs. FONTE: IMO (2006).....	39
TABELA 3 - Características gerais dos pontos amostrais onde foram realizadas amostragens de sedimento superficial .....	44
TABELA 4 - Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) do método empregado para análise de OTs obtidos por GC/PFPD utilizando o filtro de 610 nm . Valores expressos em ng Sn.mL <sub>hexano</sub> <sup>-1</sup> .....	60
TABELA 5 - Resultados obtidos na extração do Material de Referência PACS-2 (n=3). Resultados expressos em mg Sn.kg <sup>-1</sup> sed. seco .....	60
TABELA 6 - Parâmetros físico-químicos obtidos na amostragem de sedimentos superficiais nos pontos “referência” .....	75
TABELA 7 - Concentrações de compostos organoestânicos em sedimentos superficiais do litoral brasileiro expressos em ng Sn. g <sup>-1</sup> sed. seco .....	79
TABELA 8 - Concentrações de OTs encontradas em amostras de sedimento superficial em alguns países (ng Sn.g <sup>-1</sup> sed. seco) .....	80

## LISTA DE SIGLAS

- AAS - Atomic Absorption Spectrometry” (Espectrometria de Absorção Atômica)
- APDC - “Amoniumm pirrolidine diethyl carbamate” (Pirrolidina dietilcarbamato de amônio)
- BTs - “Butyltins” (Compostos butílicos de estanho)
- CEP - Complexo Estuarino de Paranaguá
- COT - Carbono Orgânico Total
- CRM - “Certified Reference Material” (Material de Referência Certificado)
- DBT - “Dibutyltin” (Dibutilestanho)
- DPhT - “Diphenyltin” (Difenilestanho)
- GC - “Gas Chromatography” (Cromatografia a Gás)
- HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- K<sub>D</sub> - Coeficiente de partição
- MBT - “Monobutyltin” (Monobutilestanho)
- MS - “Mass Spectrometry” (Espectrometria de Massas)
- MO - Matéria Orgânica
- MPhT - “Monophenyltin” (Monofenilestanho)
- MPS - Material Particulado em Suspensão
- OTs - “Organotins” (Organoestânicos)
- PFPD - “Pulsed Flame Photometric Detector” (Detector Fotométrico de Chama Pulsante)
- pKa - Logarítmo da constante de ionização de ácidos
- psu - “practical salinity unit” (unidade prática de salinidade)
- PVC - Cloreto de Polivinila
- TBT - “Tributyltin” (Tributilestanho)
- TCyT - “Triciclohexyltin” (Triciclohexilestanho)
- TeBT - “Tetrabutyltin” (Tetrabutilestanho)
- TPhT - “Triphenyltin” (Trifenilestanho)
- TPrT - “Tripropyltin” (Tripropilestanho)
- ZMT - Zona de Máxima Turbidez

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	15
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b>	17
2.1 O AMBIENTE ESTUARINO	17
2.2 COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS	19
2.2.1 Propriedades químicas e físicas	20
2.2.2 Aplicações comerciais	22
2.2.3 Distribuição de OTs no ambiente	25
2.2.4 Biometilação	28
2.2.5 Adsorção	29
2.2.6 Degradação	31
2.2.7 Toxicidade	32
2.2.8 Bioacumulação	35
2.2.9 Métodos analíticos	36
2.2.9.1 Validação	38
2.2.10 Legislação	39
<b>3 ÁREA DE ESTUDO</b>	41
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	47
4.1 SEDIMENTO SUPERFICIAL	47
4.1.1 Amostragem	47
4.1.2 Preparo das Amostras	49
4.1.3 Extração dos Organoestânicos	49
4.1.3.1 Reagentes	49
4.1.3.2 Metodologia	50
4.2 MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS)	54
4.2.1 Amostragem	54
4.2.2 Filtração	55
4.2.3 Extração dos OTs	56
4.3 CROMATOGRAFIA A GÁS	56
4.3.1 Calibração	57
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	59
5.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO	59

5.2 SEDIMENTOS SUPERFICIAIS.....	61
5.3 MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS) .....	82
<b>CONCLUSÕES</b> .....	93
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	95
<b>APÊNDICES</b> .....	110

## 1 INTRODUÇÃO

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) vêm sofrendo o impacto de atividades antrópicas há bastante tempo, sendo que os efeitos sobre o sistema começam a se tornar cada vez mais evidentes. Nesta região, o grande fluxo de embarcações, aliado ao aporte de efluentes urbanos, agrícolas e industriais, podem ser considerados como os principais responsáveis pela entrada de contaminantes, que são detectados em todos os compartimentos estuarinos.

No CEP, muito têm se discutido a respeito da contaminação por compostos tais como metais traço, tanto na coluna d'água quanto nos sedimentos superficiais, profundos e biota associada (KOLM *et al.*, 2002; SÁ, 2003; LAUTERT *et al.*, 2004; NIENCHESKI & SANTOS, 2006; ANJOS, 2006; SÁ *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2006; MACHADO, 2007). Entretanto, o estudo de contaminantes orgânicos é mais recente, e está reduzido a alguns poucos trabalhos (FILLMANN *et al.*, 2007; RIZZI, 2007).

Em ambientes marinhos costeiros, uma grande atenção tem sido dispensada nas últimas décadas à contaminação por compostos orgânicos de estanho, principalmente devido ao seu amplo uso como componentes biocidas de tintas anti-incrustantes. Este interesse se deve ao aporte contínuo destes compostos, principalmente em regiões de intensa navegação, aliado à sua elevada toxicidade que vem causando severos danos ambientais e econômicos em estuários de todo o mundo (MORABITO *et al.*, 2000).

A grande maioria dos trabalhos envolvendo compostos organoestânicos (OTs) indica uma maior concentração dos mesmos próximos a portos, onde os navios permanecem durante dias esperando para serem carregados ou em docas e marinas, onde são realizadas as manutenções das embarcações. Entretanto, a entrada dos OTs também vem sendo relacionada ao aporte de efluentes contendo estes contaminantes, resultantes principalmente da atividade agrícola e industrial da área de influência.

Apesar dos OTs serem normalmente detectados próximos ao seu local de origem, sob condições dinâmicas de circulação (marés, correntes), tais como as observadas no CEP, estes poluentes podem sofrer transporte ao longo do estuário. A existência de uma Zona de Máxima Turbidez (ZMT), na Baía de Paranaguá,

também pode vir a contribuir para esse transporte, desde que os OTs permaneçam adsorvidos ao Material Particulado em Suspensão (MPS).

Em decorrência da entrada direta dos OTs nos sistemas estuarinos, tornou-se indispensável à análise destes poluentes, principalmente nos sedimentos, por atuarem como sumidouros de compostos hidrofóbicos, no ambiente aquático. Entretanto, dependendo da dinâmica estuarina em questão, os OTs presentes nos sedimentos podem ser liberados para a coluna d'água, criando-se um risco ecotoxicológico mesmo após a supressão de seu aporte.

Desse modo, o estudo de OTs no CEP foi conduzido de forma a avaliar a presença e grau de contaminação destes compostos, relacionados principalmente às atividades de navegação da região, e tendo como foco principal a sua quantificação em sedimentos superficiais e no MPS (amostrado na Zona de Máxima Turbidez), visando à identificação dos possíveis impactos originados neste ecossistema.

No Brasil, evidencia-se a necessidade do monitoramento destes compostos na costa sul do país, onde ainda existe uma lacuna a respeito da ocorrência dos OTs, principalmente em regiões portuárias. Além disso, o estudo da ocorrência destes compostos em outras matrizes ambientais, tais como no MPS, além de inédito no país, ainda pode vir a fornecer informações importantes a respeito do comportamento e transporte dos OTs no ambiente estuarino, contribuindo, dessa forma para uma maior compreensão dos riscos ambientais associados à presença deste contaminante no sistema.



## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 O AMBIENTE ESTUARINO

Estuários são sistemas aquáticos que apresentam uma interação dinâmica entre as águas doces, marinhas, o sistema terrestre e a atmosfera (DAY *et al.*, 1989). São considerados ecossistemas de alta produtividade, devido à grande diversidade de sistemas produtores. A elevada carga de nutrientes, de origem fluvial, pluvial e antrópica aliada aos processos de mistura e renovação da água e processos biogeoquímicos, contribuem para o dinamismo deste ecossistema (EIA, 2005; ANJOS, 2006).

A importância ecológica dos estuários está relacionada ao seu papel como berçário de espécies tais como crustáceos e inúmeros peixes, que iniciam seu ciclo de vida neste local antes de alcançar o mar aberto (McCONNAUGHEY, 1974; ODUM, 1983). Além disso, a grande diversidade e complexidade de cadeias tróficas fazem dos estuários ambientes ideais para o estudo das interações e ciclagem de materiais entre o meio biótico e abiótico (ODUM, 1983). Além dos nutrientes, os processos hidrodinâmicos condicionam a distribuição e o transporte de constituintes no sistema estuarino, tais como o material orgânico particulado, sedimentos, e poluentes (MANTOVANELLI, 1999; ANJOS, 2006).

O processo de circulação das águas estuarinas está vinculado a fatores meteorológicos, como ventos e chuvas, oceanográficos, como ondas e marés e ainda fatores geológicos como o tipo de sedimento e quantidade de descarga de água doce (ANJOS, 2006). A dinâmica estuarina pode ser considerada como responsável pelo transporte e mistura de nutrientes na coluna d'água, o que afeta diretamente a produtividade biológica desse ecossistema. Essa elevada produtividade estuarina oferece, como consequência, boas condições pesqueiras para a região, fonte de renda e alimentação para a população local.

A localização dos estuários também é um fator muito importante, uma vez que estes são os locais preferidos para a instalação de portos e outras estruturas de conexão de transportes terrestres e marítimos (EIA, 2005). Em consequência, a crescente urbanização das zonas costeiras provocou um intenso povoamento das margens e bacias de drenagem dos sistemas estuarinos, tornando-os vulneráveis a

diversas atividades antrópicas (KNOX, 1986). Acredita-se que cerca de 60% dos grandes centros mundiais estejam estabelecidos em torno dessas regiões (ANJOS, 2006).

A poluição do ambiente estuarino pode, dessa forma, ser considerada como resultante principalmente de lançamentos pontuais ou difusos de contaminantes de origem industrial, agrícola e urbana (MACHADO, 2007), assim como influenciada por atividades portuárias, recreativas, pesqueiras e de desmatamento (KNOX, 1986) que ocorrem na região. Dentre os contaminantes encontrados no sistema estuarino pode-se citar compostos orgânicos (pesticidas, HPA, compostos organometálicos) e metais pesados, além de elementos radioativos e resíduos sólidos (MMA, 2000).

Para que seja possível a avaliação e compreensão do impacto ambiental de contaminantes neste ecossistema faz-se necessário o conhecimento de alguns fatores importantes, tais como os processos químicos, toxicológicos, hidrográficos e sedimentológicos a que esses contaminantes possam estar expostos (STEBBING, 1985).

Em estuários, devido ao processo de mistura de águas doces e marinhas as espécies metálicas e dissolvidas estão sujeitas às alterações em função do pH, salinidade, entre outros parâmetros ambientais. As mudanças nesses parâmetros podem acarretar na precipitação de espécies dissolvidas ou ainda na redissolução de materiais anteriormente presentes em sólidos suspensos ou nos sedimentos.

Acredita-se que sedimentos finos, tipicamente encontrados em regiões estuarinas, oferecem um ambiente estável para a retenção de contaminantes, sendo que a liberação destas substâncias pode estar relacionada a fatores físicos como marés, turbulência e fluxo de água doce que chega nessa região (BUGGY & TOBIN, 2006). Nesse ambiente, a distribuição de elementos inorgânicos também pode resultar na conseqüente transformação em compostos organometálicos (CROMPTON, 1998; ANJOS, 2006), tendo a sua toxicidade potencializada.

O estudo da ocorrência de compostos organometálicos, tais como os Compostos Organoestânicos (OTs) em regiões estuarinas, recebe cada vez mais atenção devido ao impacto ambiental, toxicológico e socioeconômico que podem inferir sobre as comunidades presentes no entorno de sítios contaminados por estes compostos (CROMPTON, 1998).

## 2.2 COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS

Desde a antiguidade o Sn metálico e seus ligantes têm sido importantes para a humanidade (RUDEL, 2003). No entanto, os compostos orgânicos de estanho (OTs- do inglês *organotins*) têm sido conhecidos há apenas 150 anos (HOCH, 2001).

O primeiro estudo sobre OTs foi realizado por Sir Edward Frankland (1825-1899) que em 1853 sintetizou o dietilestanho-diiodeto e, em 1859, o tetraetilestanho (BLUNDEN *et al.*, 1990). Desde então, outras descobertas foram realizadas e acredita-se que sejam conhecidos mais de 800 OTs. Muitos destes compostos possuem origem antropogênica, com exceção dos metilestanhos que podem ser produzidos por biometilação (GUARD *et al.*, 1981).

Devido à inexistência de aplicações comerciais, os OTs foram deixados de lado por cerca de 100 anos. Isto mudou em 1940 quando a indústria de plásticos, particularmente a produção de cloreto de polivinila (PVC), tornou-se em expansão. O polímero PVC torna-se instável sob a influência de luz e calor resultando na descoloração e enfraquecimento do material e, com adição de derivados organoestânicos, este tipo de degradação pode ser evitada (HOCH, 2001).

As propriedades biocidas, principalmente de espécies de OTs trissubstituídos, foram descobertas em 1950 na Holanda e incluem biocidas anti-fúngicos, algicidas, ação contra moluscos e nemátodos, repelente de roedores e tintas anti-incrustantes, contendo principalmente tributil e trifenilestanho como aditivos tóxicos (LUITJEN, 1987). Desde então, a indústria dos OTs entrou em grande expansão e, em 1996, os produtos biocidas englobavam cerca de 20% da produção total anual destes compostos (BENNETT, 1996).

Em 1990, o consumo de OTs era estimado em cerca de 35.000 toneladas por ano sendo que estimativas mais recentes destacam que a produção mundial poderia já estar por volta de 50.000 toneladas/ano (FELIZZOLA, 2005).

Acredita-se que concentrações de estanho inorgânico no ar, solo e água são geralmente baixas (RÜDEL 2003). Entretanto, devido ao uso difundido de OTs e à diversidade de aplicações, grandes quantidades destes compostos começaram a atingir os diferentes ecossistemas. Hoje, existem estudos envolvendo a ocorrência de compostos organoestânicos inclusive na poeira doméstica (FROMME *et al.*, 2005).

Atualmente, a atenção vem sendo dada à poluição de água e sedimento por OTs devido ao seu efeito altamente tóxico para a vida aquática mesmo em concentrações muito baixas (na ordem de  $\text{ng.L}^{-1}$ ) (HOCH, 2001). Além da tendência a bioacumular-se ao longo da cadeia alimentar (CAMPILLO *et al.*, 2004), estes compostos tornam-se uma grande preocupação ambiental devido à sua persistência no ambiente marinho, resultante da sua lenta taxa de degradação e fluxo contínuo de entrada (DE MORA *et al.*, 2003).

Existem vários registros do impacto dos OTs em águas costeiras e estuarinas e, estudos recentes demonstram a presença destes contaminantes inclusive em regiões “off-shore”, de plataforma, e próximos às rotas de navios, indicando que a contaminação pode não estar restrita apenas às áreas costeiras (GÓMEZ-ARIZA *et al.*, 2006).

### 2.2.1 Propriedades químicas e físicas

Compostos organoestânicos (FIGURA 1) estão inclusos no grupo dos compostos organometálicos, e caracterizam-se pela presença de um átomo de estanho (Sn) covalentemente ligado a um ou mais substitutos orgânicos (metil, etil, butil, propil, fenil). Quimicamente, estes componentes são representados pela fórmula  $\text{RSnX}_3$  (Monossustituídos),  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  (Dissustituídos),  $\text{R}_3\text{SnX}$  (Trissustituídos),  $\text{R}_4\text{Sn}$  (Tetrassustituídos) onde R é um grupo alquil ou aril e X é uma espécie aniônica (ex. haleto, óxido ou hidróxido) (HOCH, 2001).

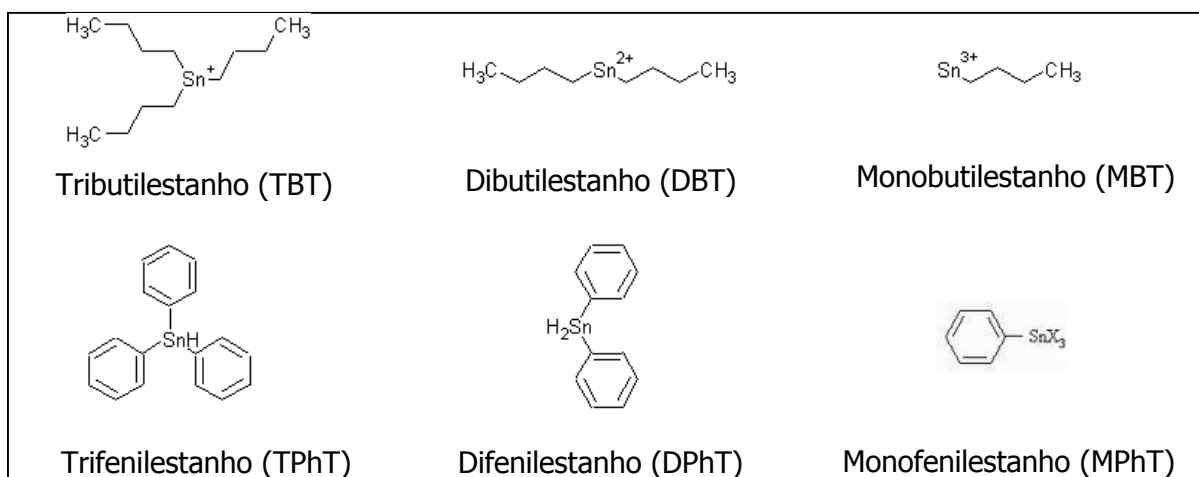


FIGURA 1 - Fórmulas estruturais dos principais compostos organoestânicos

Os OTs são caracterizados pela presença de ao menos uma ligação covalente Sn-C (PELLERITO *et al.*, 2006). A ligação é estável na presença da água, O<sub>2</sub> atmosférico e calor (estável até 200°C), podendo ser quebrada através de radiação UV, ácidos fortes e agentes eletrofílicos. O número de ligações Sn-C e o comprimento da cadeia alquil possuem um profundo efeito nas propriedades químicas e físicas dos organoestânicos (HOCH, 2001).

Devido aos substitutos orgânicos, os OTs são hidrofóbicos sendo que o grau de hidrofobicidade depende do estágio de alquilação/arilação do átomo central de estanho (número de grupos, comprimento da cadeia orgânica) (BLUNDEN, 1990; HOCH, 2001; RUDEL, 2003). As principais características físicas e químicas de alguns diferentes OTs podem ser observadas na TABELA 1.

TABELA 1 - Características físicas e químicas dos principais compostos organoestânicos

OT	Peso Molecular	Temp. de Mistura (°C)	Temp. de Ebulição (°C)	Densidade (g.cm <sup>3</sup> )	Solubilidade (mg.dm <sup>3</sup> )	Coefficiente de Partição K <sub>D</sub> (1Kg <sup>-1</sup> )	pKa
MBT	282.18 <sup>a</sup>	s.d.	93 <sup>b</sup>	1.69 <sup>b</sup>	s.d.	4.8 × 10 <sup>3</sup> – 1.3 × 10 <sup>5f</sup>	s.d
DBT	303.84 <sup>a</sup>	39-41 <sup>b</sup>	135 <sup>b</sup>	s.d.	92 <sup>c,d</sup>	8.5 × 10 <sup>3</sup> – 6.0 × 10 <sup>5f</sup>	s.d
TBT	325.51 <sup>a</sup>	16 <sup>a</sup>	172 <sup>b</sup>	1.21 <sup>b</sup>	5-50 <sup>c,e</sup>	1.1 × 10 <sup>4</sup> – 4.9 × 10 <sup>5f</sup>	6.51 <sup>c</sup>
MPhT	302.17 <sup>a</sup>	s.d.	143 <sup>a</sup>	1.839 <sup>a</sup>	s.d.	1.1 × 10 <sup>4</sup> – 4.8 × 10 <sup>4f</sup>	s.d
DPhT	343.82 <sup>a</sup>	42 <sup>a</sup>	335 <sup>a</sup>	s.d.	s.d.	3.0 × 10 <sup>4</sup> – 3.0 × 10 <sup>5f</sup>	s.d
TPhT	385.47 <sup>a</sup>	108 <sup>a</sup>	240 <sup>a</sup>	s.d.	s.d.	5.4 × 10 <sup>4</sup> – 2.3 × 10 <sup>5f</sup>	6.0- 6.51 <sup>c</sup>

s.d. sem determinação

<sup>a</sup> SIGMA-ALDRICH, 2008

<sup>b</sup> HOCH, 2001

<sup>c</sup> RUDEL, 2003

<sup>d</sup> solubilidade na água do mar

<sup>e</sup> solubilidade em água destilada

<sup>f</sup> BERG *et al.*, 2001 – valores obtidos para sedimentos marinhos e de portos

A baixa solubilidade em água da maior parte dos compostos organoestânicos é dependente do pH, força iônica e temperatura. Dependendo das condições ambientais, os OTs podem existir no meio aquoso como pares iônicos neutros,

complexos ou cátions. A forma catiônica é estável em valores de pH abaixo da constante de dissociação ácida (pKa) dos compostos organoestânicos (RUDEL, 2003).

Os OTs são pouco voláteis e a sua volatilização depende das condições ambientais. A volatilidade é reduzida em valores de pH abaixo do valor de pKa de um composto organoestânico pelo fato da maior fração da molécula existir na forma de íon (RUDEL, 2003).

### 2.2.2 Aplicações comerciais

O estanho possui um grande número de derivados organometálicos de uso comercial, em quantidades superiores a qualquer outro elemento. Isto pode ser observado em suas distintas aplicações industriais, principalmente relacionadas aos tipos  $R_4Sn$ ,  $R_3SnX$ ,  $R_2SnX_2$ ,  $RSnX_3$ . Dentre estes, apesar dos compostos tetraorganoestânicos não possuírem saída comercial de grande escala, eles atuam como importantes intermediários na produção de derivados menos alquilados (HOCH, 2001).

Dentre todas as aplicações comerciais, a maior entrada de OTs no ambiente aquático é atribuída ao uso de tintas anti-incrustantes (RUDEL, 2003), baseadas nos compostos com atividade biológica máxima (TBT e TPhT) agindo como biocidas (GODOI *et al.*, 2003).

Uma tinta antiincrustante consiste em uma película formada por um ingrediente biocida e um pigmento. Funciona pela liberação de pequenas quantidades de biocidas do casco pintado para a água, formando um fino envoltório com altas concentrações de OTs em volta da embarcação. As concentrações tóxicas inibem a fixação de organismos incrustantes como bivalves, algas ou poliquetas no fundo da embarcação.

Existem diferentes tipos de tintas anti-incrustantes (FIGURA 2) sendo duas mais utilizadas: tinta de livre associação, onde o biocida é fisicamente misturado na matriz de tinta e é liberado para o ambiente aquático por difusão, com duração média de 2 anos; e tinta anti-incrustante “self-polishing”, onde um componente tóxico é quimicamente ligado a um polímero causando um atraso na liberação do

agente biocida para a água e que possui efetividade por cerca de 5 a 7 anos (HOCH, 2001; IMO, 2006).

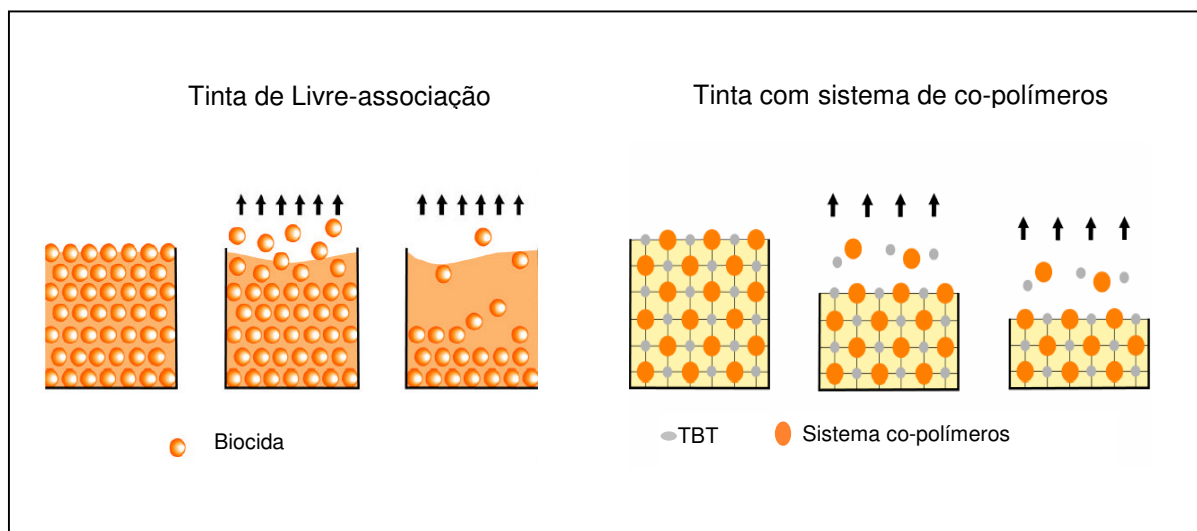


FIGURA 2 - Tipos de tintas anti-incrustantes à base de OTs. Adaptado de IMO (2006)

Após o desgaste da tinta, devido ao contato com a água do mar, além do surgimento das incrustações, ocorre o comprometimento da eficiência operacional da embarcação, acarretando no aumento dos custos como consequência do aumento no consumo de combustível. Acredita-se que uma incrustação de 10  $\mu\text{m}$  no casco de um navio possa significar um aumento de 0,3 a 1% no consumo de combustível (FELIZZOLA, 2005), o que pode significar um grande prejuízo principalmente para as grandes embarcações.

As superfícies tratadas com as modernas tintas de TBT são preparadas para liberar uma taxa constante de TBT de  $1.6 \mu\text{g Sn. Cm}^{-2}$  por dia. Assim, durante a permanência por 3 dias de um navio comercial em um porto, a liberação de TBT a uma taxa constante pode alcançar mais de 200 g de TBT na água. Em tintas recém utilizadas, esta quantia pode alcançar 600 g. Isto pode resultar em uma contaminação de TBT dissolvido na água de cerca de 100, 200 ou até  $600 \mu\text{g Sn.L}^{-1}$  (HOCH, 2001). Assim, não é surpresa encontrar os maiores sítios de poluição por TBT em portos contendo grandes navios comerciais e próximos às docas ou lugares onde são realizadas as manutenções das embarcações.

Devido a esse grande interesse comercial, o TBT, principal ingrediente ativo das tintas, foi considerado o composto químico mais tóxico para organismos sensíveis já introduzido deliberadamente na água (HOCH, 2001).

Fora o uso de tintas anti-incrustantes, os OTs podem chegar ao ambiente a partir de uma variedade de aplicações industriais e agrícolas (GADD, 2000). A grande maioria das pesquisas têm sido restritas à contaminação por TBT e TPhT, por estes compostos entrarem diretamente no ambiente através de biocidas industriais. Porém, evidências demonstram que efluentes municipais e industriais assim como o lodo de esgoto, também podem ser importantes fontes de OTs para o ambiente aquático (HOCH, 2001). Isso devido ao fato de a principal fração de produção de OTs dizer respeito à compostos mono e dissustituídos utilizados principalmente como estabilizadores de plásticos (76% da produção total) e catalisadores (5%) (RÜDEL, 2003). Os OTs ainda podem ser encontrados em embalagens de alimentos, reservatórios de água, espumas de poliuretano, biocidas agrícolas, desinfetantes, em equipamentos elétricos e em muitos outros produtos do consumo humano (FROMME *et al.*, 2005).

Em um estudo realizado no Canadá, foram detectadas concentrações de OTs na água de consumo em decorrência da utilização de tubulações de PVC (U.S.D.H.H.S., 2005), fato de extrema importância, uma vez que as tubulações de PVC são muito utilizadas também aqui no Brasil. Entretanto, muitos estudos ainda são necessários para que seja feita a avaliação do risco potencial envolvido.

De acordo com CELEUMANS *et al.* (1998), já existem sugestões para o tratamento de águas residuais com o intuito de reduzir os níveis de OTs eliminados por efluentes em rios e estuários, até alcançar padrões aceitáveis pela legislação. Um dos tratamentos propostos consiste em 4 processos: floculação e sedimentação, filtração, adsorção ao carbono ativado e, por fim, degradação dos OTs por radiação UV até atingir o Sn inorgânico. Estima-se que este tipo de tratamento, poderia reduzir mais de 85% das emissões destes compostos em plantas de tratamento de água. Entretanto, como a principal emissão destes compostos ainda continua sendo as embarcações com tintas à base de OTs, isso acarretaria em elevado custo além de problemas operacionais pela dificuldade de coleta dos OTs gerada no momento em que são liberados do casco das embarcações para a coluna d'água.



### 2.2.3 Distribuição de OTs no ambiente

Devido ao intenso uso em diferentes áreas da atividade humana, é inevitável que grandes quantidades de compostos organoestânicos tenham sido introduzidos em vários ecossistemas. Como mencionado anteriormente, além das tintas anti-incrustantes, águas residuais municipais e industriais, lodo de esgoto e o escoamento superficial podem ser as principais fontes de entrada destes compostos no ambiente (LEE *et al.*, 2006). Dessa forma, concentrações significativas deste poluente e seus produtos de degradação têm sido detectados em todos os compartimentos ambientais principalmente no meio aquático (FIGURA 3), onde pode estar presente na água, material em suspensão, sedimento e biota (HOCH, 2001).

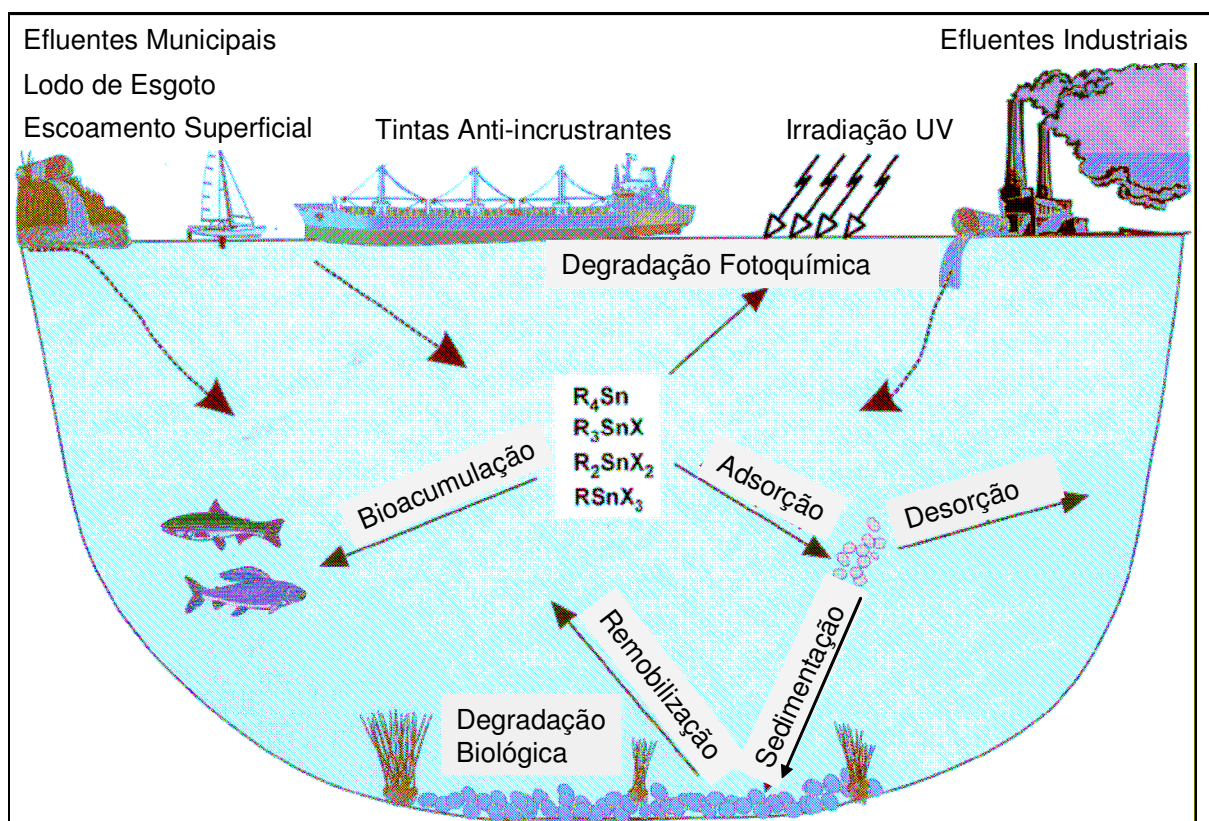


FIGURA 3 - Fontes, distribuição e comportamento dos OTs no ambiente aquático. Adaptado de HOCH (2001)

A distribuição e especiação dos diferentes OTs podem ser variáveis, de acordo com a matriz na qual se encontra. Na água, os triorganoestanhos existem como várias moléculas neutras, não dissociadas (cloreto, hidróxido de triorganoestanho), sendo que cada um destes compostos exibe diferentes

comportamentos de fracionamento na interface água-sedimento (VELTMAN *et al.*, 2006). Geralmente, a especiação depende do pH e salinidade da água (HOCH, 2001; FENT, 2003). No pH da água do mar (~8), os compostos predominantes de TBT e TPhT são hidrocomplexos neutros (~93%) (VELTMAN *et al.*, 2006), ou ainda podem ser encontrados na forma de tributilestanho carbonato (HOCH, 2001). Sob condições mais ácidas (pH~6) do ambiente, o cátion TBT pode ser predominante (FENT, 2003).

No ambiente aquático, os componentes triorganoestânicos possuem baixa solubilidade e mobilidade sendo facilmente adsorvidos no material particulado em suspensão (LANGSTON & POPE, 1995; HOCH, 2001). De acordo com GADD (2000), aproximadamente 95% do TBT presente na coluna d'água está ligado ao material em suspensão, incluindo o plâncton, enquanto o restante está amplamente associado à matéria orgânica dissolvida e ligantes orgânicos e inorgânicos. Assim, esta adsorção pode ser considerada um importante processo de destino do TBT nos sistemas aquáticos (HOCH, 2001). O mesmo acontece para os compostos trifenílicos de estanho que têm demonstrado baixa mobilidade, baixa solubilidade em água e forte ligação a sedimentos no ambiente aquático (CEULEMANS *et al.*, 1998).

A tendência dos compostos metálicos em adsorver às partículas presentes na água do mar pode afetar profundamente a sua dispersão e distribuição, especialmente em estuários onde as mudanças na composição química da água presentes na interface água doce/marinha pode modificar as características dos metais presentes nesse material particulado (STEBBING, 1985).

Em um estudo conduzido por BERG *et al.* (2001), foi observado que o comportamento de adsorção do TBT e TPhT é um processo rápido e reversível que envolve principalmente o material orgânico particulado como sorvente. Os autores concluíram que qualquer sedimento contaminado em ressuspensão pode levar a um aumento da concentração de OTs na fase aquosa e que este fato seria relevante principalmente para a compreensão da sua mobilidade e distribuição no ambiente. Entretanto, apesar da grande importância atribuída ao MPS na remoção dos OTs e demais poluentes da coluna d'água, pouco têm-se estudado a respeito das concentrações destes contaminantes nesta matriz.

Os OTs, presentes na coluna d'água assim como nos sedimentos podem estar disponíveis para organismos bênticos e pelágicos. Assim, uma variedade de processos, em particular interações de OTs com matéria orgânica, possui efeito

significativo no transporte, reatividade e biodisponibilidade destes contaminantes nos sistemas naturais (HOCH, 2001).

Acredita-se que as concentrações de OTs sejam cerca de três ordens de magnitude maiores no sedimento do que na coluna d'água, resultante da baixa solubilidade e características lipofílicas destes compostos (LEE *et al.*, 2006). Sendo assim, o curto tempo de residência do TBT na coluna d'água sozinho não é um critério adequado para avaliar seu potencial de risco ambiental, tornando-se de grande importância a aplicação de métodos analíticos para determinação de compostos butílicos e fenílicos de estanho em sedimentos (CEULEMANS *et al.*, 1998).

Assim, a afinidade que leva à deposição de OTs na camada superficial do sedimento, transforma essa matriz no centro da questão ambiental (WATANABE *et al.*, 1995; MICHAUD & POELETIER, 2006). Esta matriz pode atuar como adsorvedor e/ou sumidouro temporário ou mesmo como fonte destes contaminantes para o ambiente (GODOI *et al.*, 2003). Isso porque uma vez nos sedimentos, esses compostos podem ser novamente liberados para a coluna d'água através de processos de ressuspensão, aumentando os riscos ecotoxicológicos para os organismos presentes na coluna d'água (HOCH, 2001; ARAMBARRI *et al.*, 2003). Este risco pode ser potencial mesmo após o banimento das fontes antropogênicas em uma determinada área (CEULEMANS *et al.*, 1998).

De uma forma geral, os OTs possuem a característica de se acumular muito próximo ao local onde foram lançados. Entretanto, como mencionado, sob determinadas condições hidrodinâmicas podem ser liberados do sedimento para a água ou acumulados na cadeia alimentar (MICHAUD & POELETIER, 2006). O processo de ressuspensão de poluentes para a fase aquosa pode ser ocasionado por fatores tais como ondulações, turbulências, bioturbação além da influência de atividades relacionadas à navegação, como o tráfego das embarcações e dragagens (SÁ, 2003).

Nos sedimentos, os OTs são muito persistentes devido à sua degradação lenta, particularmente em ambientes frios e anóxicos (MICHAUD & POELETIER, 2006). A distribuição, transporte e concentrações de contaminantes, tais como os OTs, nos sistemas estuarinos, são influenciados significativamente pelo conteúdo de matéria orgânica presente nos sedimentos (HOCH, 2001). Compostos organometálicos possuem grande afinidade por sedimentos finos devido

principalmente à grande superfície de adsorção e elevada atração iônica que incrementa sua capacidade de se ligar a essa matéria orgânica (BUGGY & TOBIN, 2006).

De acordo com LANGSTON & POPE (1995), a compreensão dos mecanismos e da influência das variáveis físico-químicas no fracionamento e remobilização dos sedimentos pode auxiliar na predição da distribuição e comportamento desses compostos nos estuários. Em ecossistemas contaminados, a persistência de compostos organoestânicos pode ocorrer em função dos mecanismos físicos, químicos e biológicos, sendo estes fatores muito importantes para o estudo da distribuição e dos processos de degradação destes poluentes sob condições naturais (HOCH, 2001).

Alguns estudos demonstram que a densidade de navegação não é o único fator que afeta os padrões de acumulação de OTs em sedimentos e biota em ecossistemas de mar aberto. Outras variáveis como condições hidrográficas ou aspectos particulares da biologia dos animais (hábitos forrageiros, metabolismo) podem também possuir um papel chave na concentração e distribuição de OTs nestes ambientes (GOMEZ-ARIZA *et al.*, 2006).

#### 2.2.4 Biometilação

Sabe-se que componentes metálicos de estanho são frequentemente encontrados no ambiente. Entretanto, a identificação da contribuição via atividades antrópicas ou fontes naturais, torna-se muitas vezes difícil (GADD, 2000). Isso porque, como já mencionado anteriormente, além das fontes antropogênicas de diferentes espécies de OTs, compostos metilestânicos podem ser formados por processos de biometilação (HOCH, 2001).

No ambiente, processos de metilação química e biológica acontecem naturalmente com diferentes metais tais como chumbo, mercúrio, arsênio, cromo e estanho (NUYTTENS, 2004), sendo que muitos agentes de metilação bióticos e abióticos são conhecidos (HOCH, 2001).

Este processo ocorre principalmente em sedimentos anóxicos, onde bactérias redutoras de sulfato podem promover a metilação de compostos orgânicos e inorgânicos de estanho (NUYTTENS, 2004). A produção de metilestanho tem sido

associada principalmente à bactéria *Desulfovibrio sp* onde se acredita que o principal agente de metilação seja a metilcobalamina, também conhecida como Vitamina B12 (GADD, 2000).

Além da ação de microrganismos, substâncias húmicas e a presença de outros metais metilados (via reações de transmetilação) também podem levar à metilação dos OTs (NUYTTENS, 2004).

Uma das implicações da metilação dos OTs é a formação de compostos voláteis de estanho que podem ser transferidos do sedimento para a coluna d'água, e desta para a atmosfera de forma mais acentuada. Medições do fluxo de OTs voláteis na interface água-sedimento no porto de Arcachon (França) atingiram grandes valores, especialmente em regiões com elevada turbulência dos sedimentos. Mesmo assim, o estudo dos OTs metilados voláteis ainda é considerado como sendo de menor influência nas questões ambientais (NUYTTENS, 2004).

#### 2.2.5 Adsorção

O mecanismo de adsorção de compostos organoestânicos no meio aquático é ditado por numerosos parâmetros físicos e químicos, incluindo a composição química e mineralógica do material de adsorção e o conteúdo do material orgânico. Este mecanismo, assim como o processo de desorção de BTs tem sido constantemente estudado para a possível compreensão da estabilidade destes compostos nos sedimentos. Como um dos resultados, observa-se que a capacidade de adsorção dos OTs a sedimentos e material particulado está intimamente relacionada com a fração de colóides e de argila presentes no ambiente aquático (BUENO *et al.*, 1998), tornando-os importantes ferramentas para o controle e distribuição destes contaminantes no ambiente. Isso devido à elevada área superficial de reatividade características desses minerais, capazes de adsorver contaminantes orgânicos de caráter catiônico ou polar (HOCH *et al.*, 2002).

O comportamento de adsorção dos OTs pode variar de acordo com a sua conformação molecular, sendo importante na determinação dos processos de transporte assim como sua biodisponibilidade principalmente para organismos aquáticos (RANDALL & WEBER, 1986; HOCH, 2001). Por exemplo, os compostos tributilestanho e trifenilestanho por se tratarem de compostos organometálicos

ionizáveis, formam complexos com vários ligantes presentes tanto no ambiente abiótico quanto biótico (VELTMAN *et al.*, 2006). Outros estudos apontam a seqüência de afinidade de adsorção de componentes butílicos ao óxido de ferro hidratado como sendo  $MBT > TBT > DBT$ , sugerindo que o MBT seja preferencialmente adsorvido em regiões estuarinas enquanto o DBT permaneceria na solução aquosa (HOCH, 2001).

No entanto, devido à complexidade dos sedimentos naturais e do material particulado, as interpretações em relação ao comportamento de adsorção de compostos orgânicos são difíceis. Estudos em laboratório relatam que, de acordo com as espécies envolvidas (compostos iônicos –  $TBT_{n+}$ ,  $DBT_{n+}$  e  $MBT_{n+}$  e compostos neutros –  $TBTOH$ ,  $DBT(OH)_2$ ,  $MBT(OH)_3$ ,  $TBTNO_3$ ,  $TBTCl...$ ), estes compostos podem ser adsorvidos por troca catiônica por forças de Coulomb, no caso dos compostos iônicos, ou por forças hidrofóbicas no caso dos neutros (HOCH *et al.*, 2002).

Os OTs iônicos sofrem a influência do pH do meio (HOCH *et al.*, 2002; RÜDEL, 2003), aumentando a adsorção em baixos valores de pH. Em pH entre 4 e 7, a ordem de adsorção é  $DBT > TBT$ . Em  $pH < 7$ , os OTs catiônicos são as espécies dominantes na solução aquosa e há atração eletrostática entre a molécula de OTs de carga positiva e a superfície de argila mineral de carga negativa, na qual ocorre o processo de adsorção. O processo de troca catiônica entre cátions de OTs e superfícies carregadas negativamente são sugeridos como sendo o principal mecanismo responsável pela adsorção em minerais de argila em níveis de  $pH < 7$ . Em  $pH \sim 8$ , a afinidade por estes compostos no sedimento se inverte para  $TBT > DBT$ , correspondendo à ordem de hidrofobicidade dos compostos (HOCH *et al.*, 2002).

Os valores de salinidade dos sistemas aquáticos também são fatores essenciais. A afinidade da fase sólida diminui fortemente com o aumento da salinidade (HOCH *et al.*, 2002; RÜDEL, 2003). Isso pode estar relacionado ao fato de quanto maior a salinidade, mais cátions da água do mar competem com as moléculas de OTs nos sítios de troca das argilas minerais (HOCH *et al.*, 2002).

Os dados sugerem que os processos de troca catiônica dos triorganoestanhos às superfícies permanentemente negativas de argila e a grupos hidroxila com superfícies isentas de prótons, descrevem suficientemente a adsorção total destes componentes aos minerais. O equilíbrio que divide o contaminante entre a água e o

sedimento é descrito pelo coeficiente de partição ( $K_D$ ) determinado em estudos de laboratório. Baseado neste coeficiente espera-se que a adsorção do TBT por materiais em suspensão na água do mar e em água doce possa ser favorecida.

Em suma, tipo de troca catiônica, valores de pH, salinidade e a composição mineralógica e química do material de adsorção são parâmetros importantes que controlam o comportamento de adsorção destes poluentes no meio aquático (HOCH, 2001).

A desorção de OTs pode ocorrer em todas as variações de pH, sendo também influenciada por outros parâmetros ambientais do meio aquático. Por esta razão, deve-se considerar que apesar do processo de adsorção atuar como sumidouro destes compostos existe também a probabilidade de desorção, que pode atuar como fonte de novas contaminações para a fase aquosa (HOCH *et al.*, 2002).

#### 2.2.6 Degradação

A degradação dos OTs pode estar relacionada a uma série de fatores ambientais tais como salinidade, temperatura, pH, potencial redox, intensidade de radiação UV, parâmetros físicos como marés e correntes, quantidade e diversidade da população microbiana, estrutura molecular do composto e teor de matéria orgânica dissolvida ou em suspensão (FELIZZOLA, 2005).

No ambiente, a degradação de OTs pode ser definida como uma perda progressiva de grupos orgânicos do cátion de estanho (FELIZZOLA, 2005). Essa remoção dos grupos orgânicos pode ser causada por vários processos que incluem: irradiação ultravioleta, e clivagem biológica e química (HOCH, 2001). De acordo com RUDEL (2003), a única degradação abiótica que pode ser considerada relevante é a foto-oxidação, com tempo de meia vida de 3 meses.

A redução do TBT através de uma debutilação tende à formação do dibutilestanho (DBT), monobutilestanho (MBT) e, por fim, estanho inorgânico (IV). Entretanto, as formas iônicas são somente representações formais, pois, quando dispersos na água do mar, as estruturas provavelmente existem em misturas equilibradas envolvendo cátions hidratados, cloretos, carbonatos e hidróxidos. O esquema de decomposição é provavelmente uma simplificação, e outras reações e

espécies importantes de organoestânicos podem estar envolvidas no ciclo geoquímico do estanho (VELLA *et al.*, 2000).

A clivagem biológica dos OTs pode ser desencadeada por bactérias, algas e fungos, indicando um caminho possível para a detoxificação (GADD, 2000). Muitos estudos têm procurado identificar se o mecanismo de biodegradação do TBT segue realmente o processo de desalquilação até atingir o estanho inorgânico, ou se pode ser convertido diretamente à monobutilestano (MBT) (MARCIC *et al.*, 2006). De acordo com RUDEL (2003), o tempo de meia vida do TBT na coluna d'água, sob condições bióticas de degradação, é variável, sendo de 6 dias a muitas semanas. Já o tempo de meia vida para a mineralização do TBT varia de 50 a 75 dias.

Antigamente, a ocorrência de DBT era relacionada principalmente à degradação do TBT causado pela atividade microbiana e/ou reações fotoquímicas. Atualmente, evidências da entrada direta de DBT no ambiente foram encontradas causadas pela água residual municipal e lodo de esgoto, como mencionado nas suas aplicações comerciais (HOCH *et al.*, 2002).

A degradação lenta do TBT nos sedimentos pode aumentar a sua persistência no ambiente aquático. Nesta matriz, os OTs podem permanecer por muitos anos (LEE *et al.*, 2006), com taxas que variam de 1 a 5 anos (HOCH, 2001). Em alguns locais, o TBT tem sido encontrado em concentrações tão elevadas que a sua degradação biológica pode então ser inibida, em decorrência da elevada toxicidade para esses organismos (CEULEMANS *et al.*, 1998).

Alguns estudos demonstraram a relação entre o transporte e a degradação dos organoestânicos em áreas que foram ou são muito contaminadas por OTs. Como resultado, nota-se uma diferença significativa no grau de degradação de TBT encontrado em portos e em partes internas de baías (FELIZZOLA, 2005). Segundo o autor, a concentração de TBT é maior perto de portos e marinas e a concentração de MBT é maior em regiões distantes das fontes de poluição.

#### 2.2.7 Toxicidade

A toxicidade de diferentes compostos organoestânicos está relacionada às concentrações e duração da exposição, biodisponibilidade e sensibilidade dos



organismos vivos, assim como a sua persistência no ambiente (MARCIC *et al.*, 2006; LAUGHLIN, 1996; RÜDEL, 2003).

O estanho é considerado um elemento essencial, pois participa de processos do metabolismo de alguns organismos tais como no processo de respiração de bactérias. Entretanto, os compostos organoestânicos, devido à sua solubilidade em lipídios, podem penetrar nos tecidos e no sistema nervoso central com toxicidades potenciais aos organismos (ARAMBARRI *et al.*, 2003).

Os efeitos biológicos destas substâncias dependem da natureza e do número dos grupos orgânicos ligados ao cátion de Sn. Geralmente, a atividade toxicológica máxima para os organismos é fornecida pelos componentes trissubstituídos em qualquer série  $R_nSnX_{4-n}$ . A natureza do grupo X nos derivados  $R_3SnX$  possui pouco ou nenhum efeito na atividade biocida, exceto se X for um componente tóxico. Neste caso, a atividade biológica dos OTs pode ser acentuada (HOCH, 2001).

O aumento na toxicidade pode estar também relacionado à insolubilidade destes compostos em água (WONG *et al.*, 1982; FENT, 2003) e a hidrofobicidade pode ser considerada como o principal parâmetro responsável pela bioconcentração destes compostos (FENT, 2003; ORTIZ *et al.*, 2005). Alguns autores acreditam que a presença de ácidos húmicos no ambiente possa reduzir a toxicidade dos compostos de estanho, isso porque eles poderiam estar complexados à esse material, diminuindo, assim a sua biodisponibilidade para a biota aquática (RÜDEL 2003; FENT & LOOSER, 1995).

Várias pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de se avaliar os efeitos dos OTs nos organismos vivos (GODOI, 2001), e numerosos efeitos biológicos deletérios têm sido observados em organismos não-alvos (DE MORA *et al.*, 2003). Uma pesquisa realizada em 1981, sobre o surgimento de órgãos sexuais masculinos em fêmeas de gastrópodes (*Nassarius obsoletus*) foi relacionado à contaminação por TBT. Este fenômeno chamado de “imposex” é irreversível, e provoca a esterilização dos animais, podendo até exterminar populações de espécies mais sensíveis. O grau de desenvolvimento do pênis e a frequência do “imposex” foram diretamente proporcionais aos níveis de TBT, sendo mais intensos próximos de portos e marinas (FELIZZOLA, 2005).

Acredita-se que o desenvolvimento do imposex não seja um efeito direto, mas mediado por hormônios esteróides. O TBT leva a um aumento da testosterona, pela inibição do citocromo P-450 responsável pela conversão da testosterona em  $17\beta$

estradiol (FENT, 2003; FROMME *et al.*, 2005). Estágios avançados do imposex podem levar ao comprometimento reprodutivo devido ao bloqueio da papila genital do organismo (GÓMEZ-ARIZA *et al.*, 2006). O efeito final demonstra que o TBT pode ser considerado como um alterador endócrino (DE MORA *et al.*, 2003; TSUNOI *et al.*, 2002).

Mesmo em baixas concentrações (1-2 ng L<sup>-1</sup>), o TBT causa envenenamento crônico e agudo na maioria dos organismos aquáticos sensíveis como algas, zooplâncton, moluscos e estágios larvais de alguns peixes. Concentrações letais estão em cerca de 0,04-16 µg. L<sup>-1</sup> para exposições de curto prazo, dependendo da espécie aquática envolvida. A maior toxicidade dos compostos butílicos de estanho é demonstrada pelas espécies trissubstituídas, porém os derivados menos tóxicos (dibutilestanho e monobutilestanho) são também de interesse ambiental (HOCH, 2001).

Os compostos fenílicos de estanho também apresentam risco para a vida aquática. A poluição dos sistemas aquáticos por tributil e trifenilestanho pode causar vários sintomas nos organismos afetados, como espessamento e falhas nas conchas de ostras (ALZIEU *et al.*, 1986), impotência em neogastrópodes e gastrópodes (BRYAN *et al.*, 1988), retardo do crescimento de moluscos em geral (SALAZAR & SALAZAR, 1991) e disfunção imunológica em peixes (SUZUKI *et al.*, 1992). Não existem evidências de efeitos teratogênicos e carcinogênicos de OTs em animais e pouco se conhece sobre os efeitos em humanos (HOCH, 2001).

Estudos com algas mostraram que o tipo de resposta geralmente envolve taxas de crescimento e de fotossíntese reduzidas e, até a morte das células dependendo da espécie e da dose do composto. Dos OTs mais amplamente utilizados, o TBT aparece como o mais tóxico para as microalgas marinhas e de água doce. Vários estudos mostraram que as microalgas se adaptam aos OTs e são capazes de acumular alguns destes compostos em baixas concentrações (MARSOT *et al.*, 1995).

Os bivalves, organismos filtradores, apresentam grande potencial de bioacumulação dos organoestanhos podendo servir como bioindicadores da poluição por TBT nos ecossistemas marinhos por possuírem habilidade limitada para metabolizar e eliminar tais compostos.

Essas observações alertam para o risco ambiental potencial relacionado à biotransferência destes compostos aos outros elos da cadeia alimentar, podendo alcançar o homem (FENT, 2003).

Além da hidrofobicidade, estudos envolvendo a toxicidade dos OTs em microrganismos indicaram uma dependência de fatores ambientais como salinidade e pH. Nestes estudos, observou-se a redução dos efeitos tóxicos mediante um aumento da salinidade e um efeito tóxico máximo em pH 6.5 (GADD, 2000).

#### 2.2.8 Bioacumulação

Os OTs, assim como os demais poluentes orgânicos, possuem a capacidade de se acumular em uma variedade de organismos marinhos, desde plâncton e peixes até várias aves e mamíferos (DE MORA *et al.*, 2003).

Estes organismos estão sujeitos à exposição a partir do sedimento, coluna d'água e através da dieta, levando à acumulação de OTs em níveis elevados e de maneira rápida (MORCILLO *et al.*, 1998). Isso torna necessária a avaliação dos níveis de poluição em amostras de biota, particularmente em organismos que vivem em contato direto com o sedimento (MORCILLO *et al.*, 1998; GABBIANELLI *et al.*, 2006).

Entretanto, alguns autores acreditam que o TBT possa entrar na cadeia alimentar principalmente através de microrganismos que vivem próximos à superfície (BAIRD, 2002), sendo sua lipofilicidade, a responsável pela penetração destes compostos através da parede celular. Uma vez nos organismos, o destino final do TBT pode depender diretamente e indiretamente de reações físicas e químicas assim como da atividade biológica. Dentre as reações intermediadas por microrganismos pode-se citar a acumulação, liberação, degradação, biometilação, demetilação e formação de sulfeto (GADD, 2000).

Acredita-se que certas bactérias marinhas demonstram uma extraordinária habilidade de acumular estes contaminantes. Pesquisas sobre a acumulação de TBT por invertebrados aquáticos têm sido restritos a moluscos (bivalves) e crustáceos (decápodos) devido ao fato destes grupos serem importantes em muitos habitats. Estudos demonstram que os bivalves marinhos são capazes de acumular quantidades significativas de TBT (acima de 5  $\mu\text{g. g}^{-1}$ ) (LAUGHLIN, 1996).

Crustáceos e peixes acumulam muito menos deste poluente porque possuem um mecanismo enzimático eficiente, capaz de degradar o TBT em seus organismos.

Os padrões de acumulação dos OTs podem ser variáveis, como foi observado por STÄB *et al.* (1996), onde as concentrações de compostos fenílicos de estanho foram superiores em organismos bentônicos enquanto as concentrações de BTs foram maiores em organismos pelágicos.

Além dos efeitos bioacumulativos, em alguns estudos têm sido observada a ocorrência de bioconcentração em estudos de laboratório e campo envolvendo moluscos e peixes. O conhecimento dos fatores de bioacumulação e bioconcentração envolvendo esses organismos aquáticos pode servir como base para a avaliação de riscos à saúde humana, principalmente em populações que vivem em contato direto com essa fonte nutricional (LEE *et al.*, 2006).

Poucos são os estudos envolvendo a exposição humana à OTs e dados da concentração destes compostos em tecidos humanos são raros (HOCH, 2001). No entanto, alguns casos de efeitos tóxicos agudos foram observados em pessoas que trabalham em contato direto com este composto, tais como em indústrias de fungicidas (NUYTTENS, 2004).

#### 2.2.9 Métodos analíticos

O impacto ambiental causado pelos compostos organoestânicos têm sugerido o desenvolvimento de métodos analíticos cada vez mais rápidos, sensíveis e precisos (MORABITO *et al.*, 2000; CAMPILLO *et al.*, 2004). A maioria dos programas de monitoramento tem optado, principalmente, pela análise de sedimento e biota, já que estas matrizes podem fornecer maiores informações sobre o grau de contaminação por OTs do ambiente (ABALOS *et al.*, 1997; FERNANDEZ *et al.*, 2005), além de permitirem a avaliação da poluição mais antiga (GODOI, 2001).

Análises seletivas de OTs estão relacionadas às técnicas baseadas na combinação de separação por cromatografia aliada a um método seletivo de detecção. A cromatografia a gás (CG) vem sendo a mais utilizada nos estudos envolvendo análise de OTs, devido à maior resolução e por permitir a análise de diversos OTs.

Além do CG, são comumente utilizados sistemas para a detecção de elementos específicos, tais como espectrometria de absorção atômica (GC/AAS), espectrometria de massas (GC/MS) acoplada a espectrometria de emissão atômica de plasma (HOCH, 2001; MORABITO *et al.*, 2000). Em estudos mais recentes, também se observa a utilização dos detectores seletivos FPD (Detector Fotométrico de Chama) ou PFPD (Detector Fotométrico de Chama Pulsante) presentes no equipamento de CG. Em decorrência da elevada seletividade e sensibilidade, estes detectores se mostraram muito eficientes na análise dos OTs principalmente em matrizes complexas tais como sedimentos e biota (GODOI, 2003; FELIZOLLA, 2005).

Devido ao caráter não volátil de grande parte dos OTs (principalmente os de grande interesse), e para que sejam possíveis as análises por GC, as espécies precisam ser extraídas da matriz amostral e convertidas em sua forma volátil, que pode ser separada com o sistema analítico. Assim, a extração das amostras após a digestão ácida deve ser seguida pela etapa denominada derivação (HOCH, 2001).

As derivações mais comuns para OTs são obtidas através da geração de hidretos com  $\text{NaBH}_4$ , etilação com  $\text{NaBEt}_4$ , e alquilação (FIGURA 4) com reagente de Grignard (Brometo de Pentilmagnésio) (MORABITO *et al.*, 2000). Dentre estas, a derivação mais comum, principalmente na análise de matrizes complexas, é aquela obtida com o reagente de Grignard (HOCH, 2001). Em decorrência dessa necessidade de derivação dos OTs, faz-se indispensável a adoção de métodos que possuam uma maior precisão e exatidão, onde as perdas durante o processo de derivação possam ser reduzidas.

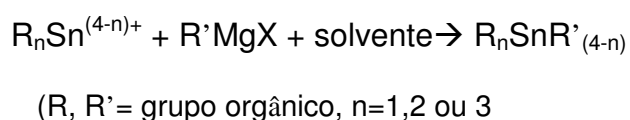


FIGURA 4 – Processo de alquilação gerada a partir do reagente de Grignard. Adaptado de TAN *et al.*, 2004

Em matrizes ambientais, além da derivação, também se recomenda o clean-up das amostras, indispensável para eliminar compostos interferentes que possam também ser detectados pelo método seletivo escolhido. Este procedimento consiste

na passagem dos extratos através de uma coluna contendo agentes adsorvedores tais como a sílica gel e alumina (GODOI, 2001).

O processo de análise dos OTs, independente da matriz escolhida, é no geral, um procedimento minucioso, que necessita de um grande cuidado para evitar que ocorram perdas significativas, e que deve passar por uma etapa de validação analítica.

#### 2.2.9.1 Validação

Validação é o processo no qual se obtém a garantia de que o método atende às exigências das aplicações analíticas, assegurando, dessa forma, a confiabilidade dos resultados (ANVISA, 2003).

Assim, existem alguns parâmetros de confiabilidade presentes na literatura e que tem como base, em sua maioria, critérios estabelecidos pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) e a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (RIBANI *et al.*, 2004).

Dentre os parâmetros analíticos para a validação de métodos de separação (como a cromatografia a gás), estão a seletividade, especificidade, linearidade e faixa de aplicação, sendo que a quantificação dos analitos deve ser obtida seguindo ainda métodos de padronização interna, precisão, repetividade e exatidão. O método pode também ser avaliado quanto à sua eficiência de extração adotando-se materiais de referência certificados (CRM), onde a matriz a ser analisada já possui uma quantidade conhecida do analito em questão. Na ausência deste tipo de material pode ainda ser realizado o enriquecimento da amostra com quantidades conhecidas do composto. O uso de “*surrogates*”, ou seja, compostos substitutos que possuem grande semelhança com a substância de estudo, podem também ser utilizados para a realização de ensaios de recuperação durante a análise (IUPAC, 2002; INMETRO, 2003; ANVISA, 2003).

Para a validação de um método analítico, também são determinados os limites de detecção (menor concentração da substância que pode ser detectada) e de quantificação (menor concentração da substância que pode ser medida) (RIBANI *et al.*, 2004), obtidos para o método e para o equipamento utilizado.

### 2.2.10 Legislação

A evidência dos efeitos nocivos dos OTs sobre os organismos, tem incentivado vários países a regulamentar ou banir o uso de produtos anti-incrustantes (GODOI, 2001).

As primeiras ações regulatórias e legislativas do gerenciamento de riscos para o tributestanho foram adotadas na França em 1982, seguido pelo Reino Unido em 1985 (FELIZZOLA, 2005).

Entre 1970 e 1980, elevadas concentrações de TBT em mariscos na costa da França causaram um colapso na maricultura comercial do local e levaram muitos países a estabelecerem algumas restrições no uso de TBT em tintas anti-incrustantes (IMO, 2006).

Em 1988, o problema chamou a atenção do Comitê de Proteção do Ambiente Marinho (MEPC) da Organização Marítima Internacional (IMO), interessada na segurança da navegação e prevenção da poluição marinha. Como resultado, em 1990, a IMO adotou uma resolução recomendando os governos a adotarem medidas para eliminar as tintas anti-incrustantes à base de TBT. Em 1999, a IMO adotou uma Resolução que serviu como instrumento mundial de comunicação do MEPC, aos efeitos nocivos dos sistemas anti-incrustantes utilizados em embarcações. A Resolução se referia à proibição global da aplicação de compostos organoestânicos que agem como biocidas em sistemas anti-incrustantes em embarcações a partir de 1 de janeiro de 2003, e a proibição completa a partir de 1 de janeiro de 2008 (IMO, 2006). O histórico das ações envolvendo o banimento do uso das tintas à base de OTs pode ser observado na TABELA 2.

TABELA 2 – Histórico de ações regulatórias envolvendo as tintas à base de OTs.  
FONTE: IMO (2006)

Ano	Ação
1970-1980	Proibição de tintas à base de Ots em diversos países europeus
1988	Início das reuniões da IMO a respeito do uso de OTs
1990	Resolução IMO - Proibição sugerida
1999	Resolução IMO - Proibição Mundial
2003	Banimento Mundial do uso de tintas à base de OTs
2008	Prazo limite para a circulação de embarcações contendo tintas à base de OTs

Assim, enquanto em alguns países o TBT sofre restrições há cerca de 20 anos, no Brasil ainda não existe controle do uso destes compostos, seja no aporte de efluentes industriais contendo estes poluentes, quanto no uso em tintas anti-incrustantes (FELIZZOLA, 2005).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) instituiu na resolução 357 de 2005, padrões de emissão de TBT em ambientes aquáticos, com concentrações de  $0,010 \mu\text{g.L}^{-1}$  (águas salobras de Classe I),  $0,063 \mu\text{g.L}^{-1}$  (águas doces de Classe II),  $0,37 \mu\text{g.L}^{-1}$  (águas salinas de Classe II e águas salobras de Classe II) e  $2,0 \mu\text{g.L}^{-1}$  (águas doces de Classe III) (CONAMA, 2005). Entretanto, devido às características comportamentais dos OTs no ambiente aquático, o ideal seria uma legislação que instituísse os padrões permitidos para sedimento (tais como a CONAMA 344/04 que estabelece os padrões de contaminantes presentes no sedimento), onde os OTs são encontrados em concentrações mais elevadas podendo ser novamente liberados para a coluna d'água.



### 3 ÁREA DE ESTUDO

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) situa-se a 91 km de Curitiba e possui uma área de 612 km<sup>2</sup>, estando a 5 metros do nível do mar. É composto por dois eixos principais ocupados pelas Baías de Laranjeiras, Pinheiros e Guaraqueçaba, na direção NNE-SSW e, pelas Baías de Paranaguá e Antonina, na direção predominantemente W-E (FIGURA 5) (NOERNBERG, 2001).

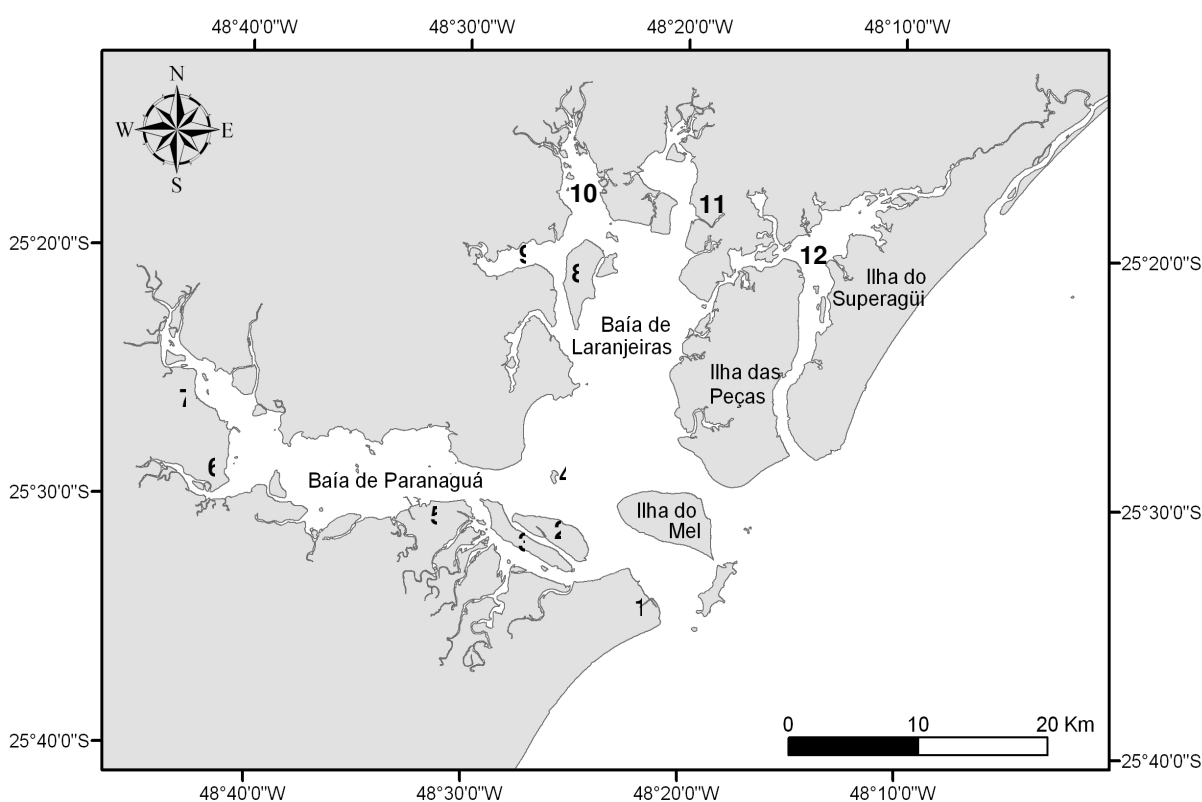


FIGURA 5 - Mapa de localização do CEP, no litoral paranaense, indicando seus principais componentes: (1) Pontal do Sul; (2) Ilha Rasa da Cotinga; (3) Ilha da Cotinga; (4) Ilha das Cobras; (5) Paranaguá; (6) Rio Nhundiaquara; (7) Antonina; (8) Ilha Rasa; (9) Itaqui; (10) Enseada do Benito; (11) Guaraqueçaba; (12) baía de Pinheiros. Fonte: ANGELLOTTI (2008).

O CEP possui uma grande diversidade de ambientes incluindo planícies de maré, baixios, costões rochosos, marismas, canais de maré e manguezais, cujo funcionamento é influenciado por sua hidrodinâmica (MANTOVANELLI, 1999; MACHADO, 2007).

Como mencionado anteriormente, o CEP encontra-se sob pressão antrópica, relacionado principalmente à sua intensa atividade portuária. Devido à presença dos portos de Paranaguá e Antonina, o tráfego de embarcações é intenso dentro da baía, o que acarreta riscos de contaminação resultantes do transporte de substâncias nocivas ao ambiente, dos acidentes de navegação (vazamentos e derrames de combustível) e até mesmo do uso de tintas antiincrustantes (MANTOVANELLI, 1999; SÁ, 2003; ANJOS, 2006; MACHADO, 2007).

O CEP possui um papel fundamental no desenvolvimento econômico do estado do Paraná, relacionado principalmente pela intensa atividade portuária e devido à importância da pesca e do turismo na região (ANJOS, 2006). Os portos de Paranaguá (FIGURA 6) e de Antonina (FIGURA 7) são responsáveis por importantes transações de exportação e importação. O de Paranaguá é considerado como o principal exportador de grãos do país (MAR E COSTA, 2006) e, além do transporte graneleiro, possui uma grande capacidade de manipulação de contêineres. Na área de atracadouro de navios em Paranaguá, encontram-se ainda terminais privados como o da indústria de fertilizantes (FOSPAR), com intensa atividade comercial desse produto.

Por se tratar de um importante porto comercial onde existe um fluxo intenso de grandes embarcações, a necessidade de manutenção do canal de navegação através da dragagem, pode ser considerado um fator de risco. Isso devido à ressuspensão dos sedimentos de fundo e conseqüente liberação de contaminantes antes aprisionados nos sedimentos, para a coluna d'água (SÁ, 2003; HOCH, 2001).

Além do impacto resultante das atividades portuárias, o CEP vem recebendo a descarga de efluentes urbanos *in natura* na baía, principalmente nas proximidades da cidade de Paranaguá. Estes efluentes, além da poluição química, podem alterar as propriedades físico-químicas do sistema (pH e temperatura), prejudicando a biota mais sensível às alterações ambientais (ANJOS, 2006). O comprometimento da qualidade ambiental neste sistema estuarino, pode influenciar negativamente o desenvolvimento econômico da região, afetando atividades como a pesca, carcinocultura, maricultura e até mesmo o turismo da região. O CEP conta com várias Unidades de Conservação (UC's), tanto de Uso Sustentável quanto de Proteção Integral (SNUC, 2000).

Para que seja possível o monitoramento de contaminantes presentes no CEP, faz-se necessária a compreensão das características do sedimento e dos padrões

de circulação desse estuário, que são fortemente influenciada pelos sistemas marinho e fluvial (MANTOVANELLI, 1999). A caracterização dos pontos amostrais para sedimentos superficiais, presentes neste estudo, pode ser observada na TABELA 3.



FIGURA 6 – Cais do Porto de Paranaguá (S25°29. W48°30. a W48°33.)



FIGURA 7 – Estrutura do Porto de Antonina (S25°27. W48°41. a S25°26. W48°42.)

TABELA 3 - Características dos pontos amostrais para sedimento superficial

Ponto	Localização Geográfica	Característica do Sedimento *	Principal característica / Atividade
11	S25°32.42' W48°22.85'	Areia média a fina	Travessia de “barcas” Pontal do Sul – Ilha do Mel
21	S25°30.23' W48°33.56'	Areia fina	Área de Espera (Porto de Paranaguá)/ Mediações da Ilha das Cobras
25	S25°29.28' W48°24.65'	Areia fina a muito fina	Área de Espera (Porto de Paranaguá)/ Mediações da Ilha da Cotinga
30	S25°29.28' W48°30.00'	Areia fina	Porto de Paranaguá– Cais Contêineres/exportação
32	S25°30.32' W48°30.75'	Areia fina	Porto de Paranaguá – Cais Contêineres/exportação
34	S25°30.24' W48°31.04'	Silte médio	Porto de Paranaguá – Cais Graneleiros/exportação
36	S25 °30.28' W48°31.52'	Areia muito fina	Porto de Paranaguá – PASA/ Sadia
40	S25°29.17' W48°32.64'	Areia muito fina	Área de Espera de embarcações/ mediações do Bairro Rocio
43	S25°30.31' W48°32.73'	Silte grosso	Porto de Paranaguá – Terminal da Petrobrás/Catallini
48	S25°30.09' W48°33.01'	Areia média	Terminal da FOSPAR (Fertilizantes)
54	S25°29.44' W48°35.09'	Silte fino	Área de abrangência ZMT
55	S25°29.26' W48°36.37'	Silte fino	Área de abrangência ZMT
56	S25°27.06' W48°38.73'	Silte fino	Área de abrangência ZMT
62	S25°27.20' W48°39.80'	Silte fino	Área de Espera (Porto de Antonina)/ Próximo à Ilha do Teixeira e Rio Nhundiaquara
72	S25°27.23' W48°40.26'	Silte fino	Área de Espera (Porto de Antonina)
74	S25°27.30' W48°41.68'	Areia média	Porto de Antonina
75	S25°26.52' W48°42.61'	Areia média	Porto de Antonina

\* Fonte: LAMOUR &amp; SOARES, 2007.

Segundo BIGARELLA (2007), os sedimentos da Baía de Paranaguá podem possuir três origens diferentes. Primeiro, estão os sedimentos resultantes do retrabalhamento dos feixes de restinga, constituídos principalmente de areias finas. O segundo tipo é formado pelas areias, siltes e argilas que são transportadas pelos rios até a baía. E por último, estão os sedimentos originados de depósitos orgânicos, formados de detritos animais e vegetais. De acordo com o autor, estes sedimentos consistem ainda de uma mistura de material detrítico terrígeno com material biogênico produzido no ambiente de sedimentação, e o teor de matéria orgânica é o responsável pela tonalidade escura dos sedimentos onde a característica redutora prevalece.

MANTOVANELLI (1999) mencionou que o CEP recebe a drenagem de aproximadamente 70% da área da bacia hidrográfica litorânea paranaense, sendo que as Baías de Paranaguá e Antonina juntas recebem 54% da drenagem do CEP, demonstrando que elas podem sofrer grande influência do aporte de água doce continental. Esta influência pode ser considerada sazonal, sendo mais intensa durante o período de chuva (verão) e menos significativa no período de seca (inverno). Dentre os rios que deságuam na Baía de Paranaguá estão o Cachoeira, Faisqueira, Nhundiaquara e Guaraguaçu, além do Itiberê e o Anhaia, que margeiam a cidade de Paranaguá (MAACK, 1981).

O CEP possui padrões diferenciados de circulação, dependente principalmente do seu regime de maré semidiurno, com amplitude de até 2,2 m onde a taxa de renovação da água é de cerca de 3,5 dias (MAR E COSTA, 2006). De acordo com MARONE *et al.* (1995), as correntes de maré podem atingir velocidades de  $80 \text{ cm.s}^{-1}$  durante a enchente e  $110 \text{ cm.s}^{-1}$  na vazante. Segundo KNOPPERS (1987), o CEP pode ser classificado como estuário do tipo 2, parcialmente estratificado, sendo que as principais forças que controlam a hidrodinâmica do CEP são o escoamento superficial fluvial e as marés. Ondas, principalmente de sudoeste, influenciam a hidrodinâmica somente na desembocadura da Baía (MARONE *et al.*, 2005).

Tais padrões de circulação estuarina podem influenciar diretamente certas dinâmicas presentes no CEP, tais como transporte de nutrientes, poluentes e inclusive a densidade de Material Particulado em Suspensão (MPS) presentes na coluna d'água (MANTOVANELLI, 1999). A presença de uma Zona de Máxima

Turbidez (ZMT), localizada próxima a Ilha de Gererês, também pode influenciar na concentração de MPS no CEP.

De acordo com alguns autores (MANTOVANELLI, 1999; NOERNBERG, 2001; MANTOVANELLI *et al.*, 2004), a ZMT migra longitudinalmente durante o ciclo de maré semi-diurna, característica deste estuário. Ela pode ser identificada devido à alta concentração de sedimento em suspensão em consequência a fatores hidrodinâmicos, tais como padrões de circulação, regime de marés, características físico-químicas dos sedimentos, além dos processos de deposição e erosão encontrados no CEP (DYER, 1989; JAY & MUSIAK, 1994).

Segundo JAY & MUSIAK, (1994) a ZMT possui um importante papel ambiental, uma vez que nela ocorrem as reações químicas e processos físicos significativas para os processos biogeoquímicos, além de possuir a maior parte do material orgânico particulado está presente nesta área.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 SEDIMENTO SUPERFICIAL

#### 4.1.1 Amostragem

A amostragem de sedimento superficial foi realizada em julho de 2006, no eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá. Foram determinados 17 pontos de coleta em locais de grande fluxo de embarcações (FIGURA 8).

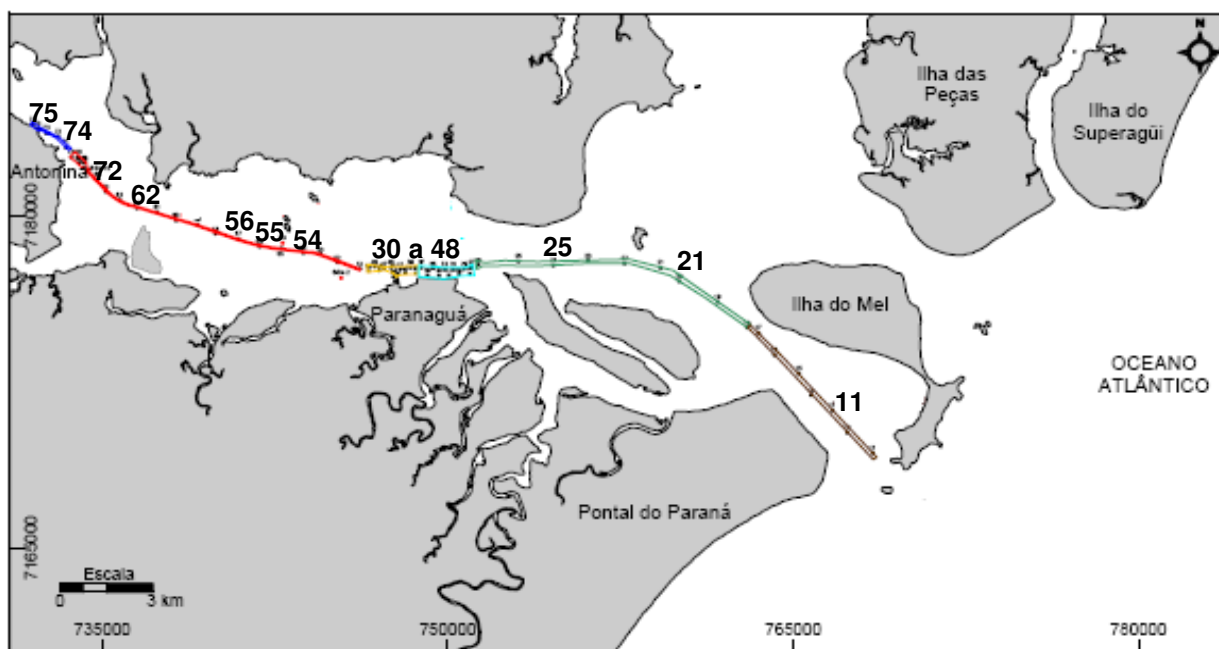


FIGURA 8 - Pontos de coleta de sedimento superficial ao longo do eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá, amostrados em julho de 2006

As amostras foram coletadas com o auxílio de um amostrador de fundo do tipo “petite ponar” (Wild Co). Assim que o amostrador chegava à superfície, media-se o potencial redox (Eh) do sedimento com o auxílio de um eletrodo redox (Mettler Toledo MP120-B) (FIGURA 9a), previamente calibrado com solução de ZoBell (Solução de KCl 0,1M contendo quantidades equivalentes de  $K_4Fe(CN)_6$  e  $K_3Fe(CN)_6$  com Eh de +229mV). Em seguida, com o auxílio de uma espátula de inox, era retirada a camada superior do sedimento coletado (aproximadamente 3



cm), e armazenada em recipientes de alumínio devidamente identificadas e previamente calcinadas em mufla (QUIMIS Q318M24) a 450°C por 2hs (FIGURAS 9b e 9c).

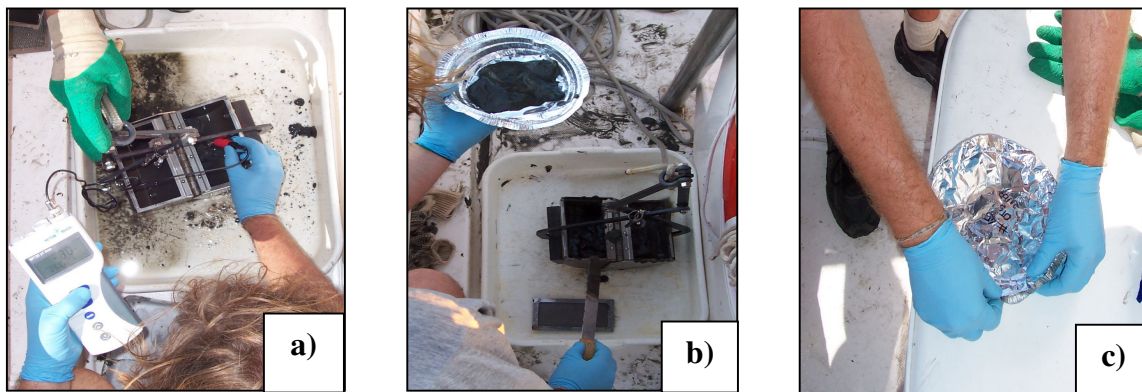


FIGURA 9 - Coleta de sedimento superficial: a) Medição do Potencial Redox do sedimento ainda no petite ponar; b) coleta do sedimento; c) armazenamento em formas de alumínio

Com o auxílio de uma garrafa de Niskin também foram coletadas amostras de água de fundo para a obtenção dos valores de temperatura (*in situ*), salinidade (Refratômetro ATAGO) e pH (pHmetro HANNA HI8424), mensurados em laboratório.

Em setembro de 2007, foram amostrados sedimentos superficiais de 3 pontos considerados “referência” por se encontrarem distantes do grande fluxo das embarcações: um na Enseada do Itaqui, um na Enseada do Benito e um na Baía de Pinheiros (FIGURA 10).

As amostras foram transportadas do CEM até o Laboratório de Toxicologia da Universidade Positivo em Curitiba. Neste laboratório, as amostras foram liofilizadas durante um período de 36 hs. Em seguida, foram maceradas utilizando-se graal e pistilo e passadas em peneiras Bertel 125 µm. As amostras foram então pesadas, estocadas em frascos de vidro com tampa rosqueável devidamente limpos, identificados e vedados com parafilm® e, por fim, armazenadas em freezer (–20°C) até serem transportadas ao Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da Unesp em Araraquara.



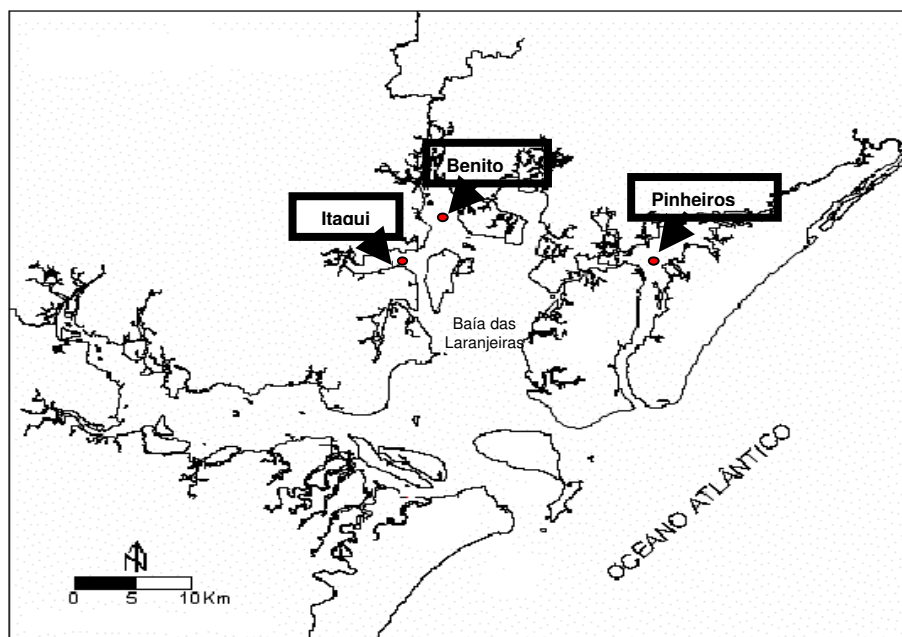


FIGURA 10 - Pontos referência de sedimentos superficiais: Itaqui (S25°20.26'/ W48°26.55'), Benito (S25°18.2'/ W48°24.3') e Pinheiros (S25°20.4'/ W48°15.13')

#### 4.1.2 Preparo das Amostras

#### 4.1.3 Extração dos compostos organoestânicos

##### 4.1.3.1 Reagentes

Os padrões de OTs (tricloreto de butilestanho 95%; dicloreto de dibutilestanho 96%; cloreto de tributilestanho 96%; tricloreto de fenilestanho 98%; dicloreto de difenilestanho 96%; cloreto de trifenilestanho 96%), os surrogates (cloreto de tripropilestanho 98% e cloreto de triciclohexilestanho 97%) e o padrão interno (Tetrabutilestanho 96%) foram obtidos da Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA), assim como a alumina neutra e o reagente de Grignard (Brometo de Pentilmagnésio 2M). O ácido acético e o ácido sulfúrico foram obtidos da JTBaker (Xalostoc, México) e o Hexano e Tolueno da Mallinckrodt (Xalostoc, México). O APDC (Pirrolidinadietilcarbamato de amônio) 98% foi proveniente da Fluka (St. Gallen, Suíça) e o Hidróxido de sódio e Sulfato de sódio da Synth (São Paulo).

#### 4.1.3.2 Metodologia

No Instituto de Química da Unesp as amostras foram mantidas sob refrigeração até o momento da extração dos OTs. Todas as vidrarias foram limpas em banho de ultrassom (Thornton-Unique) contendo uma solução de 5% de Extran® (Merck) durante 15 min, enxaguadas com água destilada, água Milli-Q e por fim acetona. A extração seguiu o método proposto por GODOI, 2003 (FIGURA 11).

Neste método, são pesados 2g de amostra seca (FIGURA 12a) em um tubo de centrífuga (FIGURA 12b) e adicionado os “surrogates” (TPrT e TCyT) preparados em tolueno de maneira que a concentração final (extrato concentrado até 1mL para injeção) fosse de  $200 \text{ ng.g}^{-1}$ . Em seguida as amostras foram homogenizadas em vortex e deixadas overnight na geladeira.

No dia seguinte, foram adicionados ao tubo de centrífuga 10 mL de tolueno e 4mL de ácido acético. Os tubos foram então vedados com teflon e agitados em vortex por 1 min (FIGURA 12c). Em seguida, foram deixados no ultrassom por 5 min. e centrifugados por 5 min. a 2000 rpm. Com o auxílio de uma pipeta pasteur de vidro, o sobrenadante é repassado para um funil de separação de 60 mL (FIGURA 12d). Todo o procedimento de extração é repetido mais duas vezes.

Aos três extratos obtidos no funil de separação, adicionou-se 10 mL de Pirrolidinadietilcarbamato de amônio (APDC) 0,1% (m/v) em água Milli-Q (preparado no dia de uso). A fase orgânica é então recolhida em um balão em forma de pêra, passando antes por um funil contendo sulfato de sódio anidro pré-ativado por 1h em estufa a  $100^{\circ}\text{C}$ . O funil é lavado, em seguida, com uma pequena quantidade de tolueno.

A fase aquosa é então devolvida ao funil de separação e adiciona-se mais 10mL de APDC 0,1%. A fase orgânica é recolhida novamente e a fase aquosa descartada. O extrato recolhido no balão de pêra é submetido à evaporação até aproximadamente 2 mL em rotaevaporador mantido à  $40\text{-}50^{\circ}\text{C}$ .

Na etapa de derivação dos compostos organoestânicos, são adicionados 3 mL de brometo de pentilmagnésio (reagente de Grignard) aos 2 mL do extrato obtido. A reação dura 20 minutos e para cessá-la adiciona-se 20 mL de água Milli-Q enquanto o balão está submerso em banho de gelo.

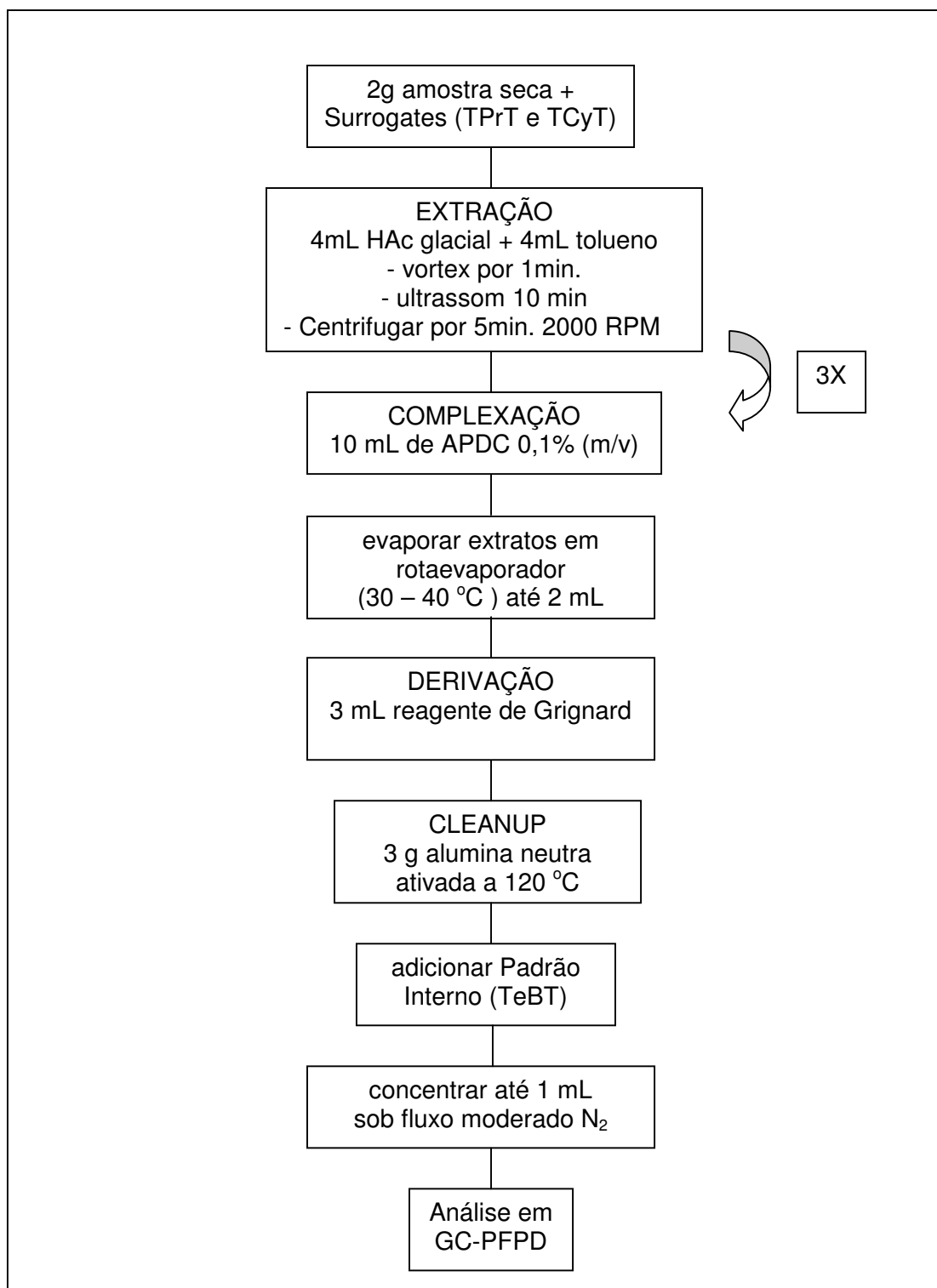


FIGURA 11 – Resumo esquemático da metodologia utilizada para análise dos OTs

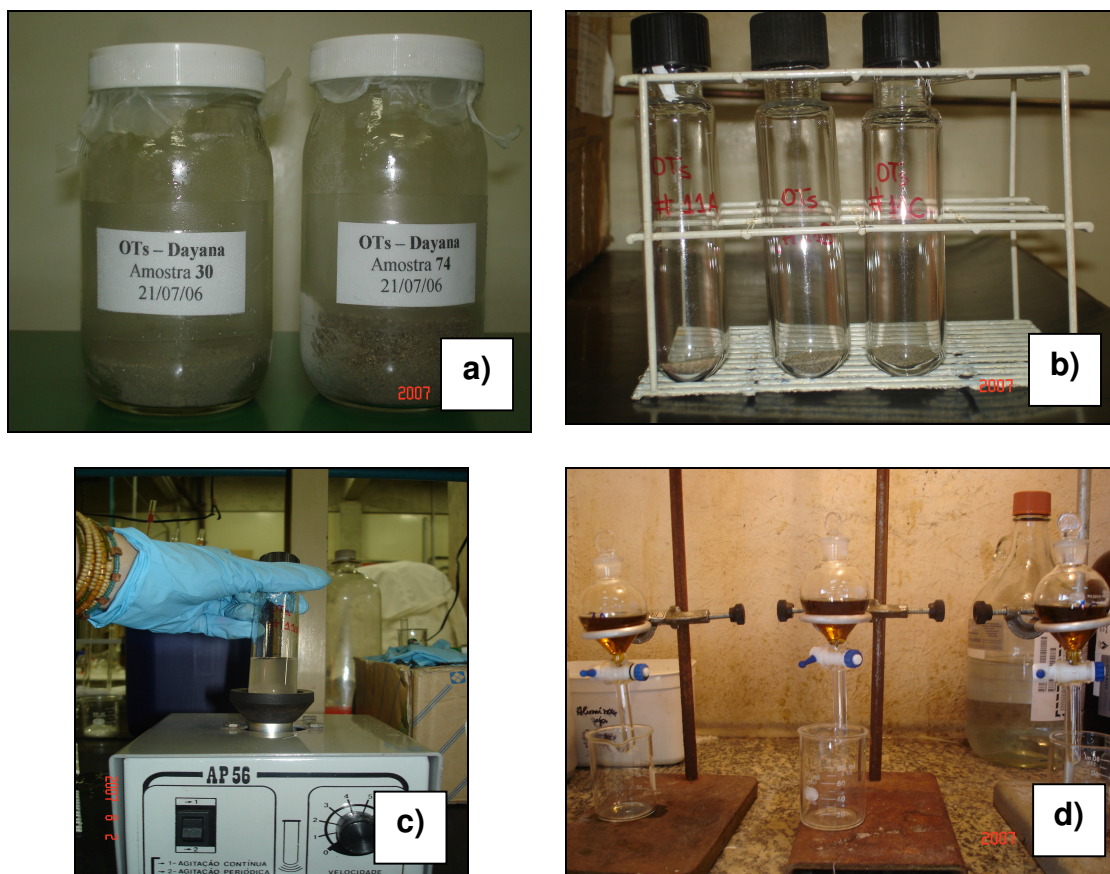


FIGURA 12 - Extração dos OTs. a) Frascos contendo as amostras de sedimento liofilizadas; b) tubos de centrífuga contendo 2 g de amostra; c) etapa inicial de extração utilizando o vortex; d) extratos obtidos em triplicata após etapa de centrifugação.

Em seguida, adiciona-se ácido sulfúrico gota a gota para solubilizar o precipitado branco formado (aproximadamente 15 gotas com pipeta pasteur de vidro). A solução resultante foi transferida para um funil de separação de 60 mL e a fase aquosa descartada. Adiciona-se 10 mL de água Milli-Q para retirar o excesso de ácido, e a fase aquosa é descartada novamente.

A fase orgânica é novamente submetida à evaporação em rotaevaporador até aproximadamente 2 mL. Enquanto isso, prepara-se uma coluna com 3 g de alumina pré ativada por 15 horas a 120°C (FIGURA 13a). Deve-se passar hexano na coluna de alumina antes de transferir a amostra. A fase orgânica passa então pelo sulfato de sódio anidro e em seguida pela coluna de alumina. O funil de separação deve ser lavado várias vezes com hexano (pequenas quantidades).

Os analitos foram então eluídos da coluna com 10 mL de hexano e coletados em uma proveta de 10 mL. O extrato recolhido foi evaporado até aproximadamente 2 mL sob fluxo moderado de nitrogênio (FIGURA 13b).

Adiciona-se em seguida uma quantidade conhecida de padrão interno (TeBT) para que ao final da evaporação (1 mL) a concentração do mesmo fosse de 200 ng.g<sup>-1</sup>. Finalmente, o extrato é transferido para um vial (FIGURA 13c) e levado para a injeção no cromatógrafo a gás (FIGURA 13d).

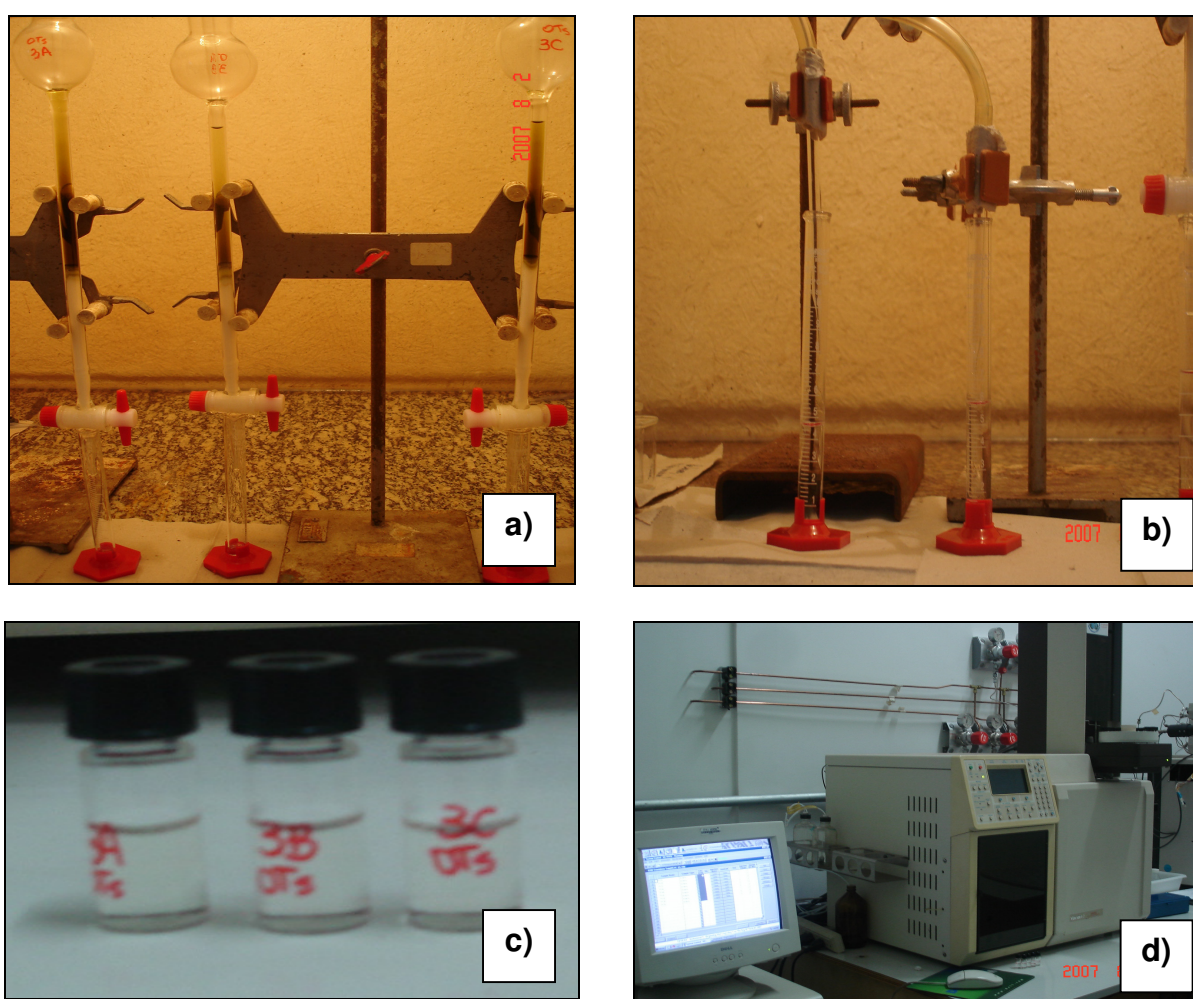


FIGURA 13 - Clean-up e concentração das amostras. a) Passagem das amostras em coluna de alumina com extrato sendo recolhidos nas provetas; b) concentração do extrato em fluxo de nitrogênio até 1 mL; c) Vials contendo os extratos prontos para injeção; d) Cromatógrafo a Gás



## 4.2 MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS)

### 4.2.1 Amostragem

A amostragem do Material Particulado em Suspensão (MPS) foi realizada em um fundeio ( $25^{\circ}29.26' S$   $48^{\circ}35.37' W$ ) na área de influência da Zona de Máxima Turbidez (ZMT), localizada entre a Ilha Gererês e o Porto de Paranaguá (FIGURA 14). Foram realizadas duas amostragens: uma em maré de sizígia e outra em maré de quadratura, em Agosto de 2006.

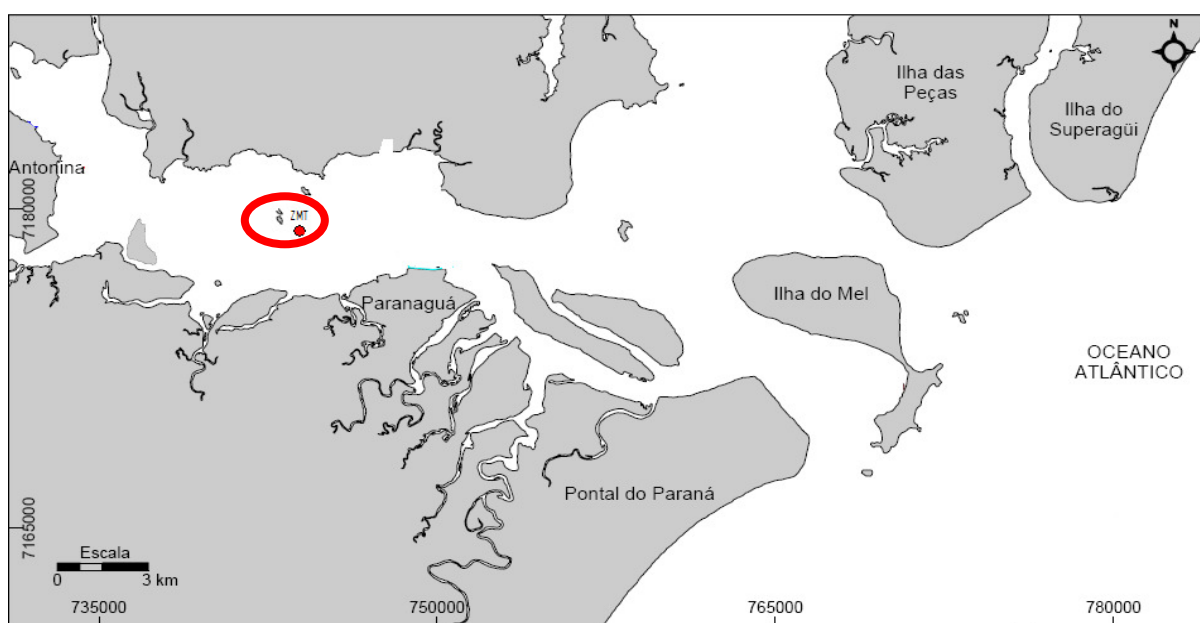


FIGURA 14 - Localização do fundeio na Zona de Máxima Turbidez ( $25^{\circ}29.26' S$   $48^{\circ}35.37' W$ ) para a amostragem de Material Particulado em Suspensão na coluna d'água, realizada no inverno, em ciclo de sizígia e quadratura

Foram coletadas amostras durante um ciclo de maré de 12hs, retirando-se amostras de superfície e fundo a cada duas horas. No momento da coleta, foram mensurados os valores de salinidade e temperatura da água.

Em campo, as amostras foram coletadas com o auxílio de uma garrafa de Niskin (FIGURA 15). Para a coleta de amostras foram utilizados galões de 5L de polietileno, previamente limpos com Extran 5% e enxaguados com água Milli-Q. No laboratório, foram determinados os valores de pH.

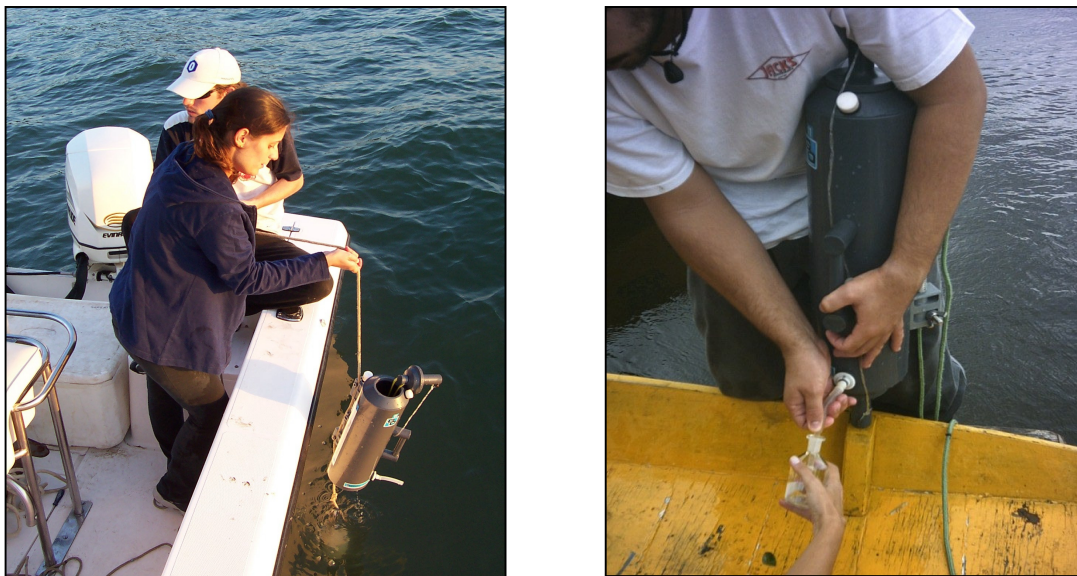


FIGURA 15 - Coleta das amostras de água superficial e de fundo utilizando uma Garrafa de Niskin

#### 4.2.2 Filtração

Para a obtenção do MPS as amostras de água foram filtradas no laboratório de Biogeoquímica Marinha do CEM em Pontal do Paraná.

Foram utilizados filtros Schleicher e Schuell de fibra de vidro (GF52-C)  $\varnothing 47 \pm 0,5\text{mm}$ . Antes do processo de filtração, os filtros foram lavados com água Milli-Q, levados à estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. Em seguida, foram pesados e levados à mufla à  $450^{\circ}\text{C}$  por mais 2 horas (calcinação). Logo após, foram pesados novamente e armazenados em papel alumínio em dessecador até o momento do uso.

Para cada litro de amostra foram utilizados de 1 a 3 filtros, dependendo da densidade de MPS presente na amostra. Após o processo de filtração realizado com o auxílio de uma bomba a vácuo, os filtros foram secos em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  por 2 horas e pesados para a obtenção do valor total de MPS. Os cálculos para a quantificação do seston foram baseados na diferença entre o peso (mg) do filtro com a amostra e o peso do filtro vazio (antes da filtração) dividida pelo volume de amostra filtrada (L). O resultado foi então multiplicado por 1000 e o valor resultante é expresso em  $\text{mg.L}^{-1}$  (STRICKLAND & PARSONS, 1972).

$$\text{Seston} = \frac{\text{Filtro com amostra (mg)} - \text{Filtro vazio}}{\text{Volume filtrado (L)}}$$

A identificação das amostras foi determinada com base em 3 caracteres: seu ciclo de coleta (“Q” para as amostras de quadratura e “S” para as amostras de sizígia); seu horário de amostragem (1 a 5) durante o meio ciclo de maré; e a sua localização na coluna d’água (“S” para superfície e “F” para amostras de fundo). Após a pesagem, os filtros foram armazenados em freezer até o momento da extração dos compostos organoestânicos.

#### 4.2.3 Extração dos OTs

Para a extração dos OTs, os filtros contendo as amostras de MPS foram cortados em pequenos pedaços e colocados em tubos de centrífuga, onde foram adicionados os surrogates (TPrT e TCyT) na noite anterior à extração. Os demais procedimentos de extração, derivação, clean-up seguiu a mesma metodologia utilizada para sedimentos superficiais.

#### 4.3 CROMATOGRAFIA A GÁS

As amostras de sedimento superficial e MPS foram analisadas em Cromatógrafo Varian CG 3800, com detector fotométrico de chama pulsante (PFPD) utilizando-se um injetor automático (Autosampler Varian 8200), do Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista em Araraquara.

As condições cromatográficas utilizadas foram baseadas na utilizada por GODOI, 2003 incluem:

- coluna: DB5 (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm, Varian, USA);
- modo de injeção: splitless por 1 min;
- volume injetado: 2 µL;
- temperatura do detector: 300°C;
- temperatura do injetor: 250°C;



- fluxo do gás de arraste: 1,7mL.min<sup>-1</sup>;
- programação: 130°C (1min) – 280°C(10°C/min)- 4min
- Detector: filtro de 610nm (vermelho)
  - H<sub>2</sub> (mL.min<sup>-1</sup>): 13,5
  - Ar<sub>1</sub> (mL.min<sup>-1</sup>): 17,1
  - Ar<sub>2</sub> (mL.min<sup>-1</sup>): 10,6
  - Voltagem da fotomultiplicadora: 730V
  - Gate delay (ms): 3
  - Gate width (ms): 3
  - Trigger level (mV): 200

Durante o processo de validação também foi avaliado o desempenho do filtro de enxofre (390nm) que, apesar de possuir uma maior sensibilidade em relação ao filtro de estanho (610nm), não possui a seletividade desejada para a análise de compostos organoestânicos. Assim sendo, ao utilizarmos este filtro, haveria a necessidade da aplicação de mais uma etapa de clean-up para que houvesse a redução dos compostos sulfurados e assim, uma menor interferência dos mesmos nas amostras.

Os resultados expressos em ng Sn. g<sup>-1</sup> para sedimentos e em ng Sn.L<sup>-1</sup> para MPS, foram determinados baseados a partir da função gerada pela curva de calibração de cada analito, tendo como fatores de correção o uso do padrão interno (TeBT) e dos surrogates TPrT (para compostos butílicos) e TCyT (para compostos fenílicos). Os dados obtidos são resultantes da média da análise realizada em triplicata, sendo três injeções para cada replicata (no total, 9 injeções para cada amostra). Nos resultados, pode ser observado também a utilização do coeficiente de variação (CV), em porcentagem, que corresponde à razão entre o desvio padrão e a média das concentrações obtidas nas injeções, multiplicadas por 100.

$$CV (\%) = \frac{\text{Desvio padrão das [ ] obtidas}}{\text{Média das [ ] obtidas}} \times 100$$

#### 4.3.1 Calibração

Para a construção da curva de calibração foram utilizadas soluções padrão de compostos organoestânicos, que devem conter no mínimo, cinco concentrações diferentes de uma mistura de todos os compostos que serão analisados. As

soluções contendo o mix de padrões foram preparadas em hexano e derivadas com reagente de Grignard, em triplicata e injetadas no mesmo dia de preparo. Os gráficos de regressão linear referentes à curva de calibração podem ser observados no APÊNDICE 1.

Um cromatograma típico obtido na curva de calibração pode ser observado na FIGURA 16.

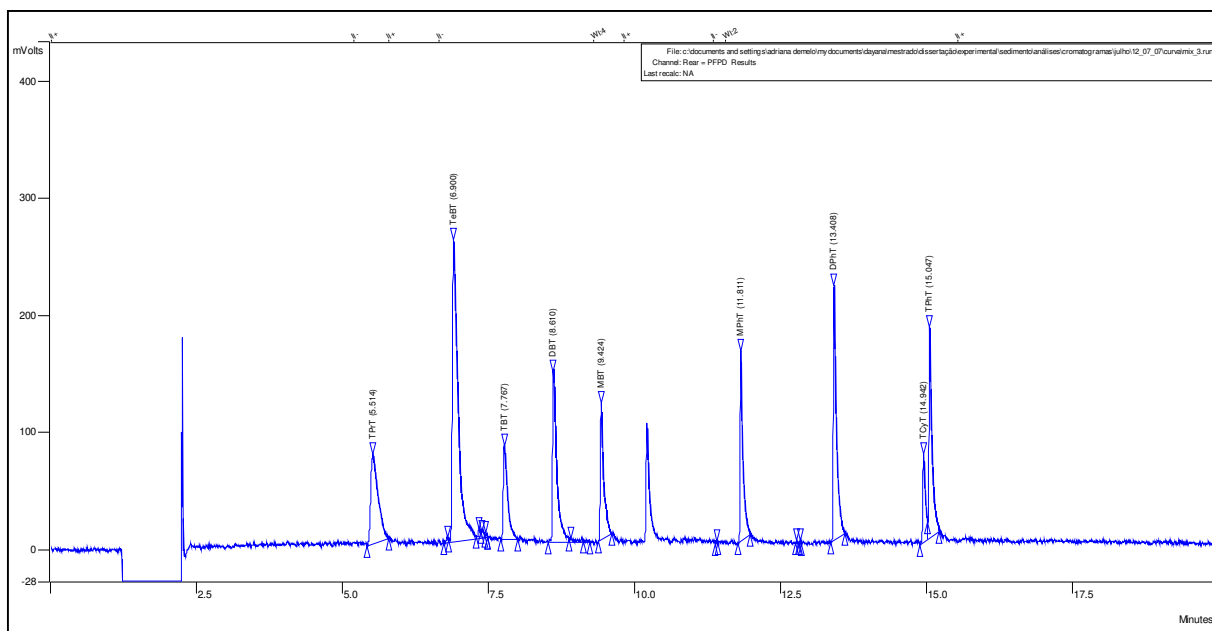


FIGURA 16 - Cromatograma obtido na mistura padrão de OTs. Análise obtida no CG/PFPD com filtro de 610nm, coluna DB5, programação de temperatura 130°C (1min) – 280°C/min(10°C/min) (4min), temp. injetor 250°C, temp. detector 300°C, fluxo gás de arraste 1,7 ml.min<sup>-1</sup>

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Os resultados obtidos durante o procedimento de validação do método foram utilizados tanto para a análise de sedimentos superficiais quanto para o material particulado em suspensão (MPS). Eles se basearam nos Limites de Detecção e Quantificação do método sugerido por GODOI (2001), nas curvas de linearidade obtidas na injeção dos padrões, nos cálculos de recuperação dos surrogates e na avaliação da exatidão do método obtida através do uso de Material de Referência Certificado.

Para garantir que os picos formados correspondiam aos analitos de interesse e não uma possível contaminação da vidraria, foi realizada a análise de um branco, ou seja, a realização de todo o procedimento de extração excetuando-se a amostra. O cromatograma resultante dessa análise pode ser observado no APÊNDICE 2.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método podem ser observados na TABELA 4. Para a obtenção desses valores, foi utilizado o método proposto por RIBANI *et al.* (2004), baseado em parâmetros da curva analítica, onde o LD corresponde à 3,3 vezes a razão entre o desvio padrão e o coeficiente angular da curva, enquanto o LQ é expresso como sendo 10 vezes essa mesma razão. A linearidade do método foi obtida a partir da razão entre o fator de resposta e a concentração de cada padrão RIBANI *et al.* (2004). Dentre as recomendações encontradas na literatura, optou-se pelo intervalo de 30% já que os OTs dificilmente respondem linearmente e neste intervalo, na maioria das vezes, apenas um dos pontos encontra-se fora da faixa de linearidade. As curvas de linearidade podem ser observadas no APÊNDICE 3.

As porcentagens de recuperação dos surrogates mantiveram-se entre 60 e 80% para o TPrT, utilizado para os compostos butílicos de estanho e entre 40 e 60% para o TPhT, para os compostos fenílicos.

TABELA 4 - Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) do método empregado para análise de OTs obtidos por GC/PFPD utilizando o filtro de 610 nm. Valores expressos em  $\text{ng Sn.mL}_{\text{hexano}}^{-1}$ .

OT	Limite de Detecção (LD)	Limite de Quantificação (LQ)
<b>MBT</b>	0,99	3,02
<b>DBT</b>	1,99	6,05
<b>TBT</b>	6,58	19,93
<b>MPhT</b>	0,27	0,84
<b>DPhT</b>	0,14	0,44
<b>TPhT</b>	0,52	1,57

Para verificar a exatidão do método utilizado, optou-se pela extração do Material de Referência Certificado PACS-2 (NRC - Marine Sediment, Nacional Research Council Canada), que possui concentrações conhecidas de compostos butílicos e cujo resultado pode ser observado na TABELA 5. Este material encontrava-se armazenado, sob refrigeração, com validade datada até 2008. Mesmo assim, devido ao grande período de armazenamento, as concentrações originais podem ter sido alteradas.

TABELA 5 - Resultados obtidos na extração do Material de Referência PACS-2 (n=3). Resultados expressos em  $\text{mg Sn.kg}^{-1}$  sed. seco

OT	PACS-2	Resultado
<b>MBT</b>	(0,6)*	$0,620 \pm 0,130$
<b>DBT</b>	$1,047 \pm 0,064$	$1,030 \pm 0,265$
<b>TBT</b>	$0,890 \pm 0,105$	$0,986 \pm 0,057$

\* valor de informação apenas

## 5.2 SEDIMENTOS SUPERFICIAIS

Foram detectados compostos butílicos de estanho em todos os pontos amostrados (FIGURA 17), sendo que a concentração obtida para cada ponto pode

ser observada no APÊNDICE 4. Como mencionado anteriormente, os locais de amostragem estão situados ao longo do canal de navegação principal, que conduz as embarcações até um dos Portos de maior movimentação do país, o Porto de Paranaguá e chega até o Porto de Antonina.

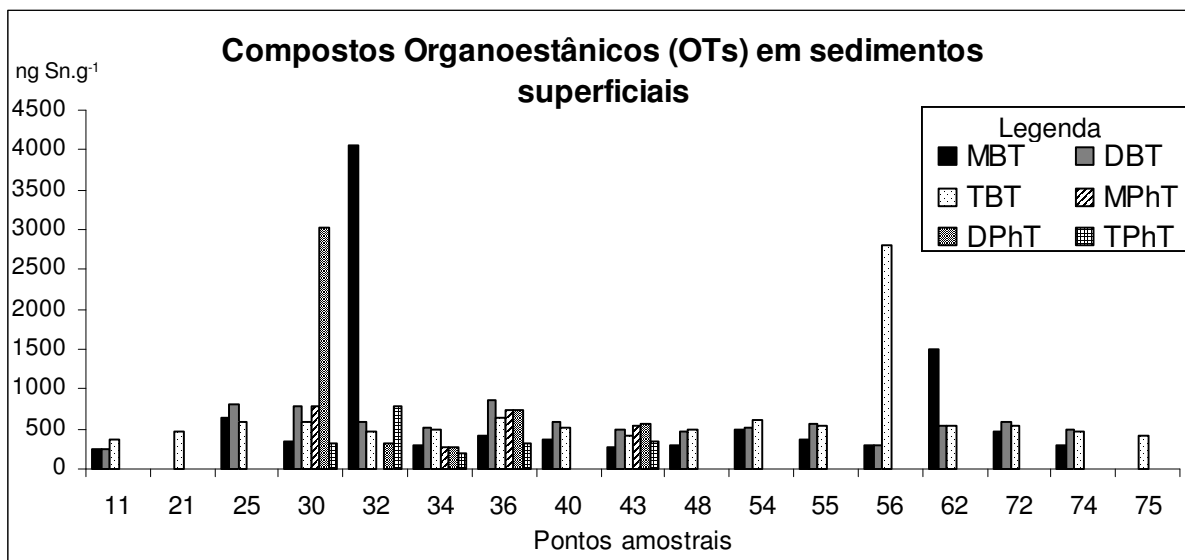


FIGURA 17 - Concentração de OTs em sedimentos superficiais do eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá.

A distribuição espacial dos OTs ao longo dos pontos amostrais pode ser visualizada nos mapas das FIGURAS 18 e 19. O padrão de distribuição destes compostos pode ser resultado de diversos fatores, tais como as condições ambientais (pH, temperatura, salinidade, potencial redox), padrões de circulação (marés, correntes), densidade de navegação e por fim, a composição do sedimento. Tais fatores são fundamentais para a determinação do comportamento dos OTs nesta matriz, como será discutido a seguir.

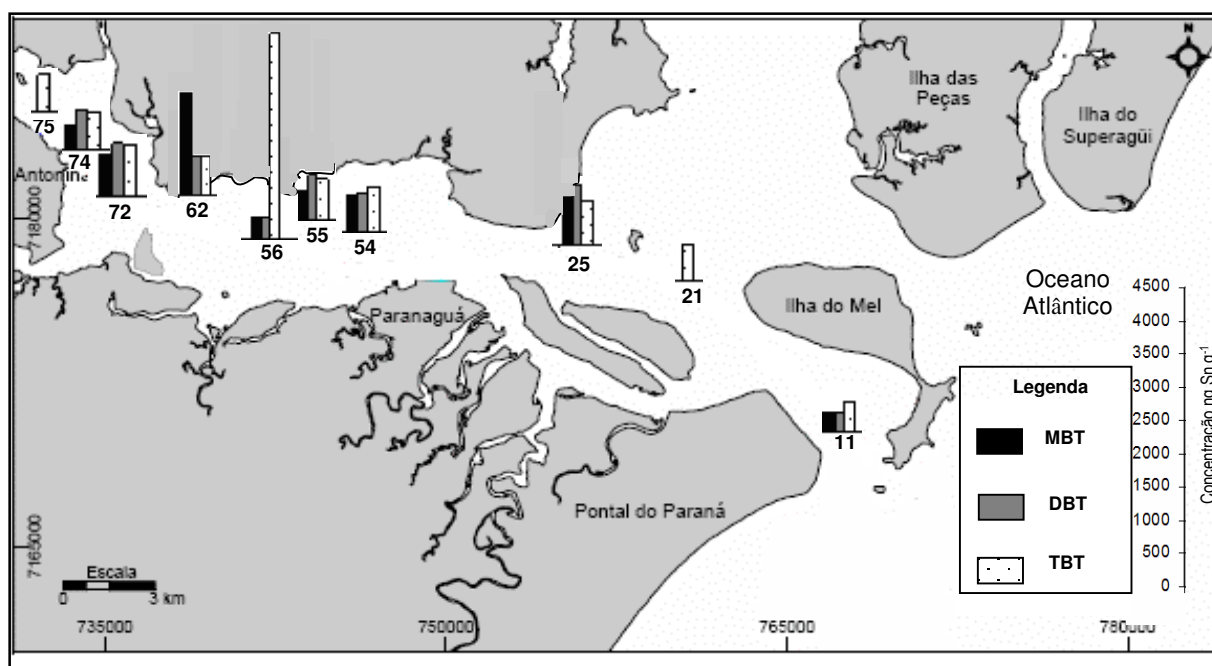


FIGURA 18 - Distribuição espacial de OTs em 10 dos pontos de amostragem ao longo do canal de navegação do Complexo Estuarino de Paranaguá, coletados em julho/2006

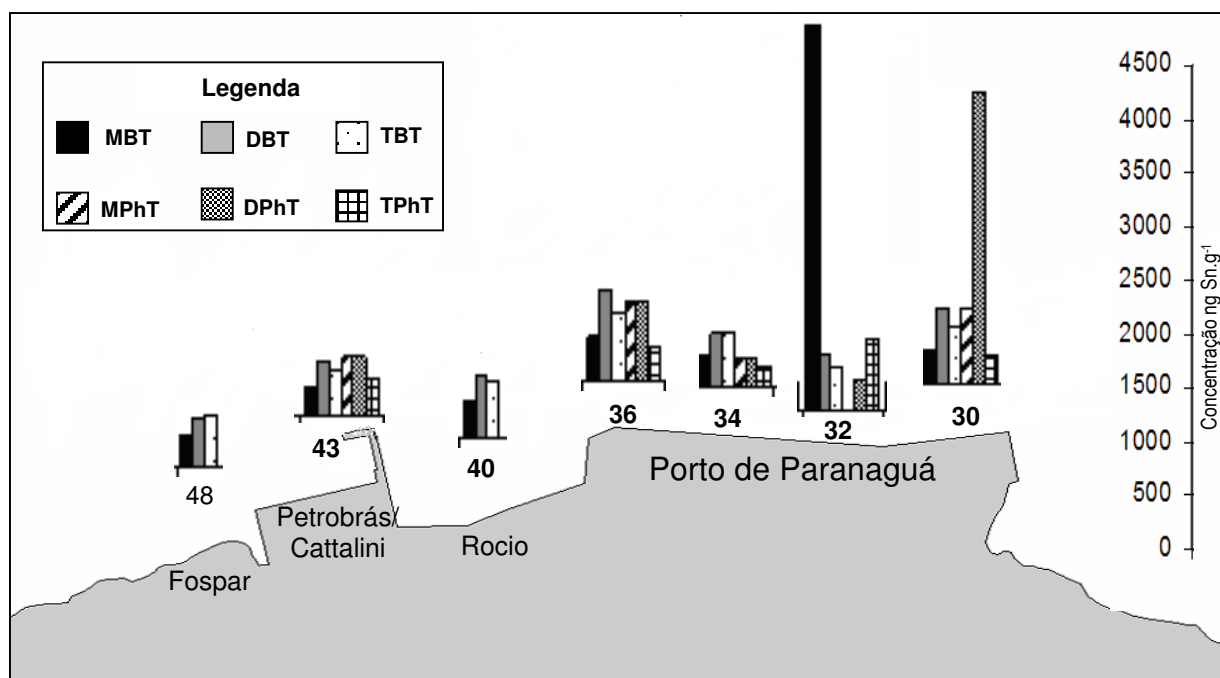


FIGURA 19 - Distribuição espacial de OTs nos pontos ao longo do Porto de Paranaguá, coletadas em julho/2006

Durante o processo de adsorção e desorção dos OTs nas partículas de sedimento, fatores como as condições ambientais a que estão expostos, podem ser muito relevantes podendo afetar inclusive sua taxa de degradação e biodisponibilidade. Esses parâmetros ambientais, mensurados durante a amostragem, estão expostos na FIGURA 20, onde podem ser observadas variações características ao longo dos pontos amostrais.

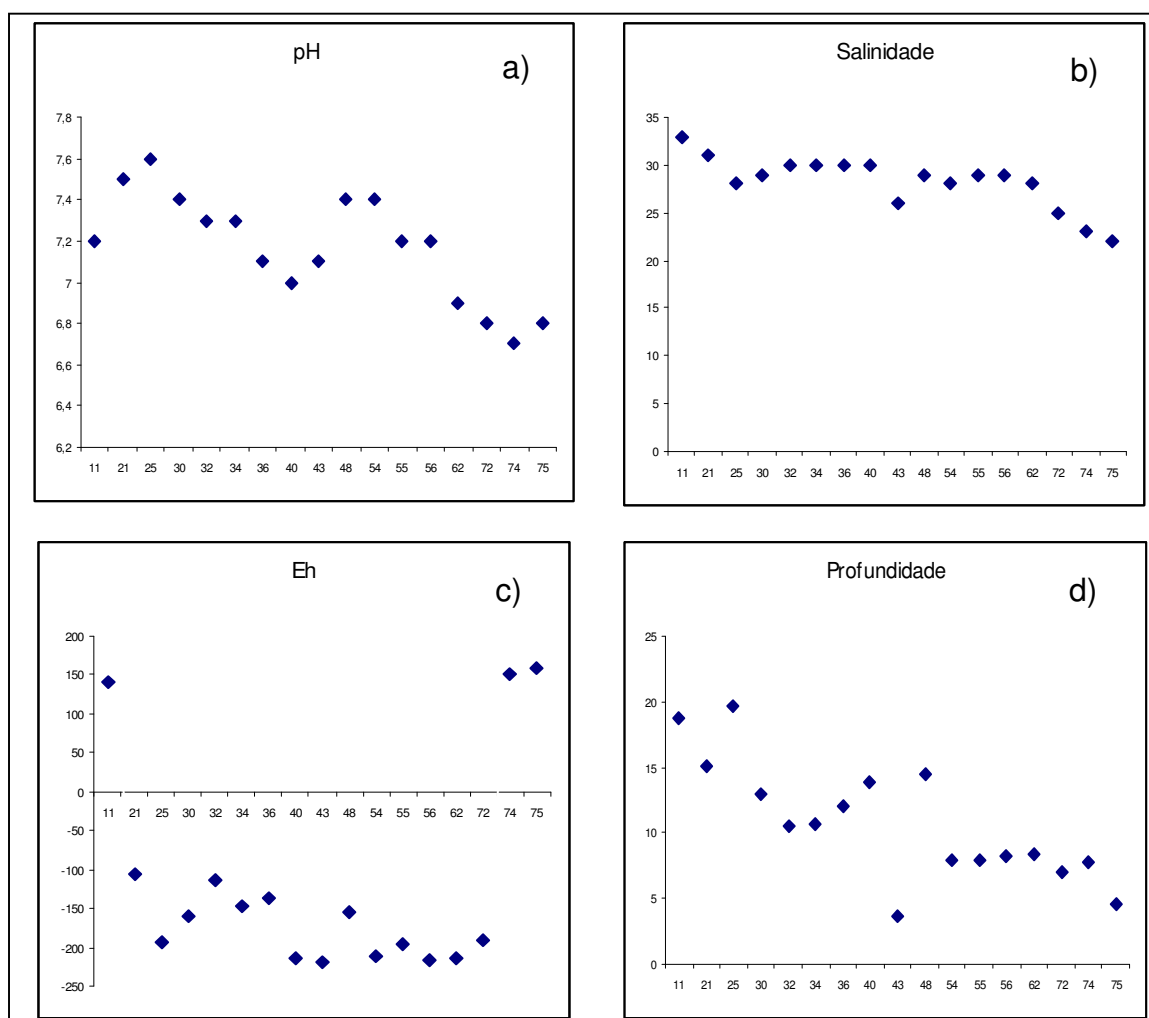


FIGURA 20 - Parâmetros físico-químicos da amostragem. a) Valores de pH mensurados a partir da água de fundo; b) Salinidade mensurada em amostra de água de fundo, expressa em psu; c) Potencial redox (Eh) mensurado nas amostras de sedimento superficial; d) Profundidade dos pontos amostrais expressa em metros (m)

Considera-se que os teores mais elevados de oxigênio correspondem aos setores de maior energia (ação de correntes e marés) e consequentemente de maior movimentação dos sedimentos, que neste trabalho, correspondem ao setor inicial do canal de navegação, próximo à Ilha do Mel e na porção final da Baía de Antonina, que apresenta forte influência fluvial (BIGARELLA, 2007). Isso pôde ser confirmado através da medição do potencial de oxi-redução (Eh) dos sedimentos amostrados cujos resultados indicaram ambientes com características oxidantes apenas nos pontos 11 (Ilha do Mel), 74 e 75 (Porto de Antonina).

O ponto 11 está localizado entre a Ilha do Mel e Pontal do Sul e apresentou uma das menores concentrações de BTs detectadas, possivelmente resultante da influência granulométrica dos sedimentos da região, composto principalmente por areia média a fina (LAMOUR & SOARES, 2007). Este tipo de sedimento possui menor capacidade de adsorção a poluentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Além disso, os íons presentes na água do mar podem estar competindo com as moléculas de OTs pelos poucos sítios de ligação presentes nessas partículas (HOCH *et al.*, 2002).

Neste ponto, além do TBT ( $363 \text{ ng Sn.g}^{-1}$ ), foram detectados também o MBT ( $250 \text{ ng Sn.g}^{-1}$ ) e DBT ( $240 \text{ ng Sn.g}^{-1}$ ). A presença dos produtos da degradação do TBT pode ser consequência da característica oxidante dos sedimentos, cujo valor de Eh foi de +142 mV. O ambiente oxidante favorece o processo de debutilação em consequência da maior afinidade do Sn aos átomos de oxigênio, formando uma ligação mais estável (Sn-O) do que àquela formada com o carbono (Sn-C) presente nos BTs.

Alguns estudos apontam para a baixa preservação do TBT em sedimentos com condições oxidantes e maior solubilidade dos seus produtos de degradação que podem ser facilmente encontrados na coluna d'água (FERNANDEZ, 2001). Entretanto, por se tratar de um ambiente com elevada salinidade (34 psu), a solubilidade dos OTs pode ser reduzida, uma vez que os íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) presentes na água do mar podem se associar aos OTs formando cloretos organoestânicos covalentes, pouco solúveis (TAN *et al.*, 2004).

O ponto 11 sofre influência das embarcações (“barcas”) que fazem o trajeto Pontal do Sul-Ilha do Mel, com fluxos durante o ano todo, com maior movimento durante o período de veraneio (dezembro a fevereiro), com barcos saindo a cada hora. Entretanto, sabendo que essas tintas possuem um valor de mercado elevado,



acreditamos que os grandes responsáveis por esta liberação de OTs no ambiente marinho sejam principalmente as grandes embarcações ou as embarcações de lazer, cujos custos de manutenção são elevados e são mantidas, portanto, por proprietários de classe econômica alta. Em uma pesquisa com a comunidade de pescadores locais e com os barqueiros que realizam o trajeto Pontal do Sul – Ilha do Mel, detectou-se que o tipo de tinta utilizada nas embarcações é na sua grande maioria, composta por “elementos tóxicos” não especificados, HPAs, e metais pesados como cobre, porém sem registro da adição de compostos organoestânicos em seus rótulos.

Dessa forma, a presença de OTs nesse local pode ser principalmente atribuída aos grandes navios comerciais que transitam no canal principal de navegação. As principais rotas de embarcações presentes no CEP podem ser observadas na FIGURA 21.

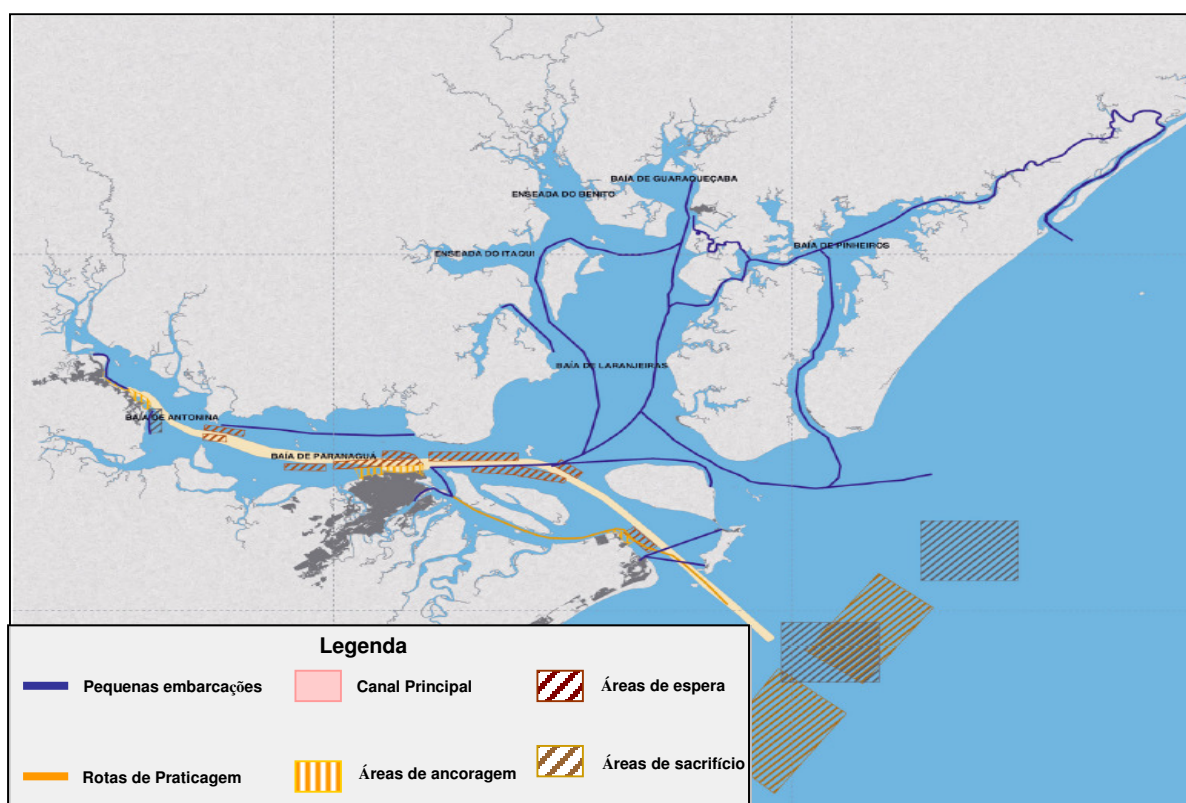


FIGURA 21 - Principais rotas de embarcações no CEP. Adaptado de MAR E COSTA (2006)

O ponto 21, próximo à Ilha das Cobras, é caracterizado por se tratar de uma região de transição entre as características sedimentares e de circulação, influenciadas pelo oceano e pelo estuário, onde de acordo com SÁ & MACHADO (2007), começa a ser observada a presença de material orgânico nas partículas de sedimento. Neste ponto, apenas o TBT foi detectado sendo que essa concentração ( $470 \text{ ng Sn.g}^{-1}$ ) pode ser considerada elevada para esse tipo de sedimento ainda composto em grande parte por areia média a fina (LAMOUR & SOARES, 2007). Na Baía de Guanabara, onde os sedimentos são finos e a movimentação de embarcações pode ser considerada elevada, ALMEIDA *et al.* (2004) encontraram concentrações muito inferiores de TBT, variando entre 2,4 e  $82 \text{ ng Sn.g}^{-1}$ . A ausência do DBT e MBT neste ponto do CEP pode indicar que o TBT esteja sendo preservado nesse sedimento talvez em consequência da mudança de ambiente oxidado para redutor ( $-100\text{mV}$ ) ou pela ocorrência de um aporte recente.

Assim como o ponto 21, o ponto 25 pode receber a influência das embarcações que permanecem atracadas na região aguardando autorização para atracar no Porto de Paranaguá (FIGURA 21) (MAR & COSTA, 2006). Observa-se neste ponto a presença de outros compostos butílicos, possivelmente resultantes da degradação do TBT, que pode ser resultante tanto de uma entrada mais antiga no ambiente, via tintas anti-incrustantes, quanto resultante de um aporte de efluentes provenientes da cidade de Paranaguá, que chegam até a Baía via Rio Itiberê. Este canal pode ser considerado como um setor de contaminação crônica (RIZZI, 2007), devido à presença de diversos contaminantes (metais pesados, poluentes orgânicos) que, durante a maré vazante podem ser carregados em direção à saída do estuário.

Atualmente, sabe-se que além das tintas à base de OTs, o aporte destes compostos diretamente no meio aquático, também pode ocorrer por meio de efluentes urbanos e industriais (HOCH, 2001). Evidências recentes da presença de produtos da degradação do TBT nestes efluentes têm sido atribuídas ao amplo uso de PVC nas atividades humanas (TESFALIDET, 2004; RÜDEL, 2003). As taxas de liberação dependem de diversas condições como o tipo de componente estabilizante utilizado (especialmente o comprimento da cadeia alifática), e as condições ambientais tais como pH e temperatura (NUYTTENS, 2004).

Os pontos 30 a 48 estão localizados na área de abrangência do Porto de Paranaguá (FIGURA 19). Segundo dados da Associação dos Portos de Paranaguá e Antonina (APPA, 2007), a movimentação deste Terminal Portuário cresce a cada

ano. O total de cargas geradas em 2006 já havia sido superado em agosto de 2007 (25.954.643 toneladas de uma variedade de produtos como algodão, congelados, celulose, arroz e açúcar, grãos, fertilizantes, minérios, óleo vegetal, derivados de petróleo e produtos químicos).

A parte oriental do porto de Paranaguá possui sedimentos predominantemente arenosos sendo que o tamanho das partículas tende a diminuir em direção ao interior da baía. Nesta região, devido à ação mais intensa das correntes ocorre uma redução do teor de argila e silte nos sedimentos, influenciados pelos canais provenientes dos rios da região. Assim, os sedimentos referentes aos primeiros pontos amostrados no Porto de Paranaguá recebem uma maior influência marinha, ditada pelas correntes de maré (BIGARELLA, 2007).

Os compostos fenílicos de estanho foram encontrados apenas nos pontos amostrais referentes à área do porto, sugerindo que a entrada destes compostos no estuário possa estar relacionada ao uso de tintas anti-incrustantes das grandes embarcações comerciais. Com o banimento do uso das tintas à base de TBT, teve início o uso das tintas à base de TPhT, que, por se tratar de um composto organoestânico trissubstituído possui a mesma qualidade biocida atribuída ao TBT (GODOI, 2001). No entanto, por ser utilizado apenas em tintas de livre associação, o uso do TPhT não é tão difundido como o TBT (CELEUMANS *et al.*, 1998).

No estudo realizado no litoral de São Paulo por GODOI *et al.* (2003), foram detectados compostos fenílicos apenas em apenas 5 dos 23 pontos de amostragem estudados. Nos locais onde os fenílicos foram detectados, as concentrações obtidas foram inferiores (de 13,5 ng Sn.g<sup>-1</sup> a 97,6 ng Sn.g<sup>-1</sup>) àquelas encontradas no Porto de Paranaguá (275 ng Sn.g<sup>-1</sup> a 3020 ng Sn.g<sup>-1</sup>). A autora aponta que no período do estudo, o uso de tintas à base de TBT ainda não havia sido proibido no Brasil sendo, portanto, mais comum o uso deste BT ao invés do TPhT. No entanto, após 3 anos do banimento do TBT, já é possível encontrar concentrações significativas de compostos fenílicos, como na amostragem realizada em Paranaguá. Além das tintas anti-incrustantes, o registro da entrada de TPhT no ambiente pode ocorrer a partir de seu uso como fungicida em atividades agrícolas (RÜDEL, 2003; GONZÁLEZ-TOLEDO *et al.*, 2003). Assim como o TBT, os compostos fenílicos trissubstituídos (TPhT) apresentam baixa mobilidade e solubilidade em água, como também grande capacidade de se ligar às partículas do sedimento em ambientes aquáticos (CELEUMANS *et al.*, 1998). Entretanto, em estudos envolvendo a capacidade de

lixiviação dos dois compostos (TBT e TPhT), observou-se que os fenílicos apresentam-se mais biodisponíveis do que os butílicos e que, uma vez no ambiente aquático, este OT também pode atuar como alterador endócrino em diversos organismos (MARCIC *et al.*, 2006).

O ponto amostral correspondente ao início do Porto de Paranaguá (30) apresentou o maior valor para DPhT entre todas as amostras (3019 ng Sn.g<sup>-1</sup>). A elevada concentração dos produtos de degradação de compostos butílicos e fenílicos pode indicar tanto uma intensa contaminação pretérita, quanto uma influência direta de efluentes provenientes da cidade de Paranaguá, da mesma forma como já mencionado para o ponto 25. No principal rio da região, o Itiberê, está localizada a marina de Paranaguá, onde diversas embarcações permanecem atracadas durante o ano todo e onde recebem manutenções. Devido aos processos de transporte de sedimentos e/ou material particulado em suspensão, provocados pela ação das marés, os OTs podem ser transportados desses locais e depositados ao longo da Baía, inclusive na região do porto.

A presença de OTs no cais portuário também pode estar diretamente relacionada à procedência das embarcações. A porção inicial do Porto de Paranaguá (pontos 30 e 32) recebe principalmente navios cargueiros, que realizam o transporte de contêineres contendo materiais para exportação. Os principais destinos de exportação (cerca de 80%) envolvem países europeus e asiáticos (SEAB, 2007). Na teoria, estes países já decretaram o banimento de tintas à base de OTs há um certo tempo. Entretanto, nem sempre a bandeira do navio pode corresponder exatamente ao seu país de origem, uma vez que a tripulação pode ser de um país e o navio de outro. Além disso, em países aonde tais tintas ainda não foram legalmente proibidas, o uso indiscriminado continua sendo observado (GODOI, *comun. pessoal*).

CEULEMANS *et al.* (1998), mencionaram que locais onde são encontradas elevadas concentrações de OTs também são caracterizados por uma forte poluição orgânica, principalmente por HPAs. Comparando esta informação com um estudo sobre a ocorrência de HPAs na Baía de Paranaguá conduzido por FILLMANN *et al.* (2007), a maior concentração de HPAs totais nos sedimentos superficiais da Baía de Paranaguá (aproximadamente 700 ng.g<sup>-1</sup>) foi encontrada exatamente na região correspondente ao ponto 30 deste trabalho, na porção inicial do Porto. No entanto,

essa correlação pode ser muito delicada, uma vez que as fontes de HPAs e OTs podem ser diferentes, e os dados obtidos podem ser apenas mera coincidência.

Na amostra 32 observa-se uma elevada concentração de MBT, que pode ser resultante da degradação do TBT a partir de uma contaminação antiga. Alguns autores acreditam que no processo de degradação do TBT possa ocorrer a formação direta do MBT (MARCIC *et al.*, 2006). Outros autores, a partir de ensaios de laboratório, afirmam que o MBT pode ser preferencialmente encontrado em regiões estuarinas por permanecer mais fortemente adsorvido às partículas de sedimento através da troca catiônica gerada pela Força de Coloumb (HOCH, 2001) e devido à sua elevada polaridade (CELEUMANS & ADAMS, 1995). O sedimento referente a este ponto é composto principalmente por areia muito fina, com menos de 5% de matéria orgânica (MO) (LAMOUR & SOARES, 2007), o que poderia induzir a uma menor adsorção de OTs nessa matriz. Entretanto, de acordo com CELEUMANS & ADAMS (1995), o MBT apresenta maior dificuldade de extração atribuída nos sedimentos ricos em carbono orgânico total (COT). Desse modo, a elevada concentração de MBT detectada pode ter sido também influenciada pela extração mais efetiva em decorrência do menor conteúdo de MO presente na amostra.

Os pontos 34 e 36 recebem geralmente navios graneleiros que transportam soja, principal produto de exportação do Porto de Paranaguá. De acordo com o Ministério de Desenvolvimento e Comércio Exterior, o Porto de Paranaguá figura como o maior exportador de grãos da América Latina e, com uma faixa portuária seis vezes menor do que a de Santos, movimenta o dobro de toneladas por metro de cais (SEAB, 2007).

Observou-se uma concentração menor dos OTs no ponto 34 em relação aos demais pontos estudados no Porto. De acordo com LAMOUR & SOARES (2007), esse ponto possui a menor porcentagem de matéria orgânica nos sedimentos (aproximadamente 2%) dentre todos os pontos amostrados, o que poderia influenciar na menor adsorção de OTs neste local.

Já no ponto 36, foi observado um aumento da quantidade de OTs, sendo que a concentração de TBT detectada foi a mais elevada de todos os pontos referentes ao Porto. O teor de matéria orgânica neste local é superior ao ponto anterior (~9%) (LAMOUR & SOARES, 2007), o que poderia explicar a maior adsorção destes compostos no sedimento.

O ponto 40 está localizado fora do Porto, na direção da Igreja do Rocio da cidade de Paranaguá. Acredita-se que pela ausência do cais portuário e consequentemente ausência de navios na região, não tenham sido detectados compostos fenílicos neste ponto. Entretanto, por possuir um teor de MO de cerca de 4% (LAMOUR & SOARES, 2007), apresenta concentrações de BTs superiores às detectadas na amostra 34, onde esperava-se que a presença de OTs fosse superior em virtude da maior permanência dos navios.

O ponto 43 corresponde ao Terminal da Petrobrás/Catallini. Nesse ponto, observou-se novamente a presença dos compostos fenílicos, que não foram detectados no ponto 48, localizado no extremo ocidental. A presença dos produtos de degradação tanto butílicos quanto fenílicos pode ser influenciada pela pouca profundidade deste ponto (menos de 5 m), favorecendo a degradação fotoquímica destes compostos, porventura re-suspensos para a coluna d'água e, em seguida, novamente depositados nas camadas superficiais do sedimento.

No ponto 48 está o terminal de fertilizantes da FOSPAR. Esta empresa atua na industrialização de fertilizantes fosfatados para a obtenção de fórmulas NPK (sódio, fósforo e potássio) para a nutrição de solos (BAWB, 2007). Este terminal vem sendo apontado por alguns autores (SÁ, 2003; SÁ & MACHADO, 2007; MACHADO, 2007) como uma das possíveis fontes da entrada de arsênio para o estuário, a partir dos efluentes finais de seu processo produtivo. Da mesma forma, pode estar recebendo influência do Canal do Anhaia, por meio de efluentes domésticos despejados diretamente no canal sem que haja qualquer tipo de tratamento (SÁ *et al.*, 2006; RIZZI, 2007).

Seguindo os pontos amostrais, após o Porto de Paranaguá localiza-se a Zona de Máxima Turbidez, local onde o sedimento superficial está em constante ressuspensão, podendo ser transportado para outras regiões do estuário, dependendo do sentido e da força da maré (SOARES E NOERNBERG, 2007). Foram amostrados sedimentos superficiais no local aproximado da ZMT, à jusante e à montante. Nesta região, os sedimentos são compostos por grãos muito finos, permanecendo entre o silte médio e argila (LAMOUR & SOARES, 2007). Segundo BIGARELLA (2007), as argilas em suspensão são geralmente floculadas em contato com a água salobra da baía.

Como mencionado anteriormente, os OTs possuem grande afinidade pelas partículas em suspensão na coluna d'água, sendo posteriormente depositadas nas

camadas superficiais do sedimento (CELEUMANS *et al.*, 1998). Este fato pôde ser observado em um dos pontos da ZMT, à jusante (56), aonde se detectou a maior concentração de Tributilestanho ( $2796 \text{ ng Sn.g}^{-1}\text{d.w.}$ ) dentre todos os pontos amostrados. O ambiente anóxico bastante redutor ( $-217\text{mV}$ ) poderia estar favorecendo a preservação do radical orgânico nesta área, evitando a degradação do TBT em seus derivados mono e dibutílicos (FERNANDEZ, 2001). Deve-se levar em conta que esta ZMT não é fixa, podendo migrar de acordo com a intensidade da maré. O alto valor de TBT encontrado para o ponto 56, que difere do padrão encontrado nos outros dois pontos (54 e 55) pode indicar que ele esteja já um pouco mais distante da ZMT. Caso isso tenha ocorrido, a ausência de atividades de intensa ressuspensão como àquela encontrada na ZMT pode fazer com que o TBT esteja realmente sendo preservado em decorrência do ambiente redutor e altamente complexado pelas características extremamente finas do sedimento deste local. Além disso, de acordo com DÍEZ *et al.* (2002), em locais onde são encontradas elevadas concentrações de TBT, a degradação biológica deste poluente pode acabar sendo inibida, pois ultrapassa o limite da atividade biológica e atinge o grau de toxicidade. Estudos demonstram que o TBT pode influenciar algumas atividades microbianas, como a inibição da atividade da nitrogenase, responsável pela fixação do nitrogênio em ambientes aquáticos. Para os microrganismos, além do TBT, seus produtos de degradação também podem apresentar toxicidade, inibindo inclusive o processo de nitrificação (GADD, 2000).

A degradação microbiológica e a foto-oxidação através da radiação UV, grandes responsáveis pela presença de DBT e MBT no ambiente marinho, podem levar dias ou semanas para fazer essa transformação e até mesmo muitos anos a décadas se o ambiente apresentar sedimentos anóxicos (ANTIZAR-LADISLAO, 2008).

ARAMBARRI *et al.* (2003), encontrou uma grande correlação entre a ocorrência de OTs em sedimentos estuarinos e a presença de metais pesados, tais como zinco (Zn) e cobre (Cu), sugerindo que eles possam estar associados à mesma fonte de entrada. Ao compararmos os resultados do estudo desenvolvido por SÁ & MACHADO (2007), na Baía de Paranaguá nota-se que as maiores concentrações desses dois metais ( $16 \text{ mg.kg}^{-1}$  para o Cu e  $73 \text{ mg.kg}^{-1}$  para o Zn) foram detectadas exatamente no ponto correspondente à amostra 56 deste estudo, onde foram encontrados os maiores níveis de TBT. Em ambos estudos, os

resultados obtidos podem estar relacionados ao transporte destes poluentes a partir do Canal do Anhaia e portos de Parangará e Antonina.

Nos outros dois pontos da ZMT (54 e 55), os valores de TBT encontrados são cerca de quatro vezes menores. Observou-se também nesta região, que os valores obtidos para MBT e DBT na jusante (56) foram inferiores aos detectados para os pontos de montante (54) e na própria ZMT (55). De acordo com FERNANDEZ (2001), em locais de grande ressuspensão de sedimentos encontra-se uma maior concentração de produtos da degradação do TBT. Isso pode estar associado à maior exposição das partículas em suspensão à radiação UV, responsável pela clivagem fotoquímica destes compostos. De acordo com NUYTTENS (2004), a energia de dissociação necessária para a quebra da ligação Sn-C é de cerca de 120-220 kJ.mol<sup>-1</sup>. Uma vez que a energia emitida pela radiação UV corresponde a aproximadamente 400 kJ.mol<sup>-1</sup>, essa ligação presente nos OTs pode ser facilmente clivada em contato com a luz do sol, especialmente em períodos de estiagem com o incremento da transparência da água causado pela maior penetração de água salina LANA *et al.* (2000). Dessa forma, nessas regiões poderia estar ocorrendo a degradação do TBT ainda na coluna d'água. Da mesma forma, acredita-se então, que em regiões mais rasas da Baía, a degradação dos OTs possa ser acelerada por este processo, diminuindo o tempo de residência de espécies mais tóxicas para a biota.

A grande concentração de partículas em suspensão na coluna d'água dessas regiões, em contrapartida, também pode levar a um aumento da mortalidade do fitoplâncton, devido à menor incidência de luz na coluna d'água, adicionando, dessa forma, matéria orgânica fresca nos sedimentos deste local e aumentando a produtividade microbológica (HERMAN & HEIP, 1999). Este fato também poderia justificar a maior presença de produtos de degradação do TBT nos sedimentos referentes à ZMT.

Os elevados valores encontrados próximos à ZMT são preocupantes uma vez que a ressuspensão do sedimento contaminado pode levar a um aumento de OTs presentes na coluna d'água, podendo ser transportados para demais localidades, além de estarem potencialmente biodisponíveis para organismos bentônicos e filtradores (RUDEL, 2003), bem como para organismos nectônicos, como peixes. Outras características da ZMT em questão podem ser observadas na análise do Material Particulado em Suspensão, que será abordada mais adiante.



Alguns estudos revelam que a adsorção dos OTs pode aumentar em menores valores de pH (RUDEL, 2003). Esse pode ser o caso do ponto 62 que, por apresentar uma pequena redução do valor de pH pode adsorver esses contaminantes de uma maneira mais eficiente. Uma hipótese para a maior ocorrência do MBT relaciona-se ao que foi mencionado anteriormente para o ponto 32, em decorrência do menor conteúdo de MO (menos de 5%) (LAMOUR & SOARES, 2007). Apesar deste ponto se localizar mais distante dos cais portuários, pode ser considerado como uma área de espera para os navios que deverão atracar no Porto de Antonina (FIGURA 21). Vale ressaltar que este local, próximo à Ilha do Teixeira, está sujeito, inclusive, à contaminação proveniente de aportes fluviais, tais como o Rio Nhundiaquara, que corta a cidade de Morretes.

No ponto 72, localizado no início do Porto de Antonina, observa-se uma concentração de BTs superior aos outros dois pontos referentes a esta Baía (74 e 75). No ponto 72 observa-se um ambiente redutor (-200mV), o que favorece a adsorção dos OTs no sedimento. O sedimento deste ponto é composto por partículas médias e finas de silte enquanto que os pontos 74 e 75 são compostos por areia média (LAMOUR & SOARES, 2007), influenciada pelo aporte fluvial.

No ponto 74, o Eh do sedimento torna-se oxidante (+150mV), valor semelhante ao encontrado no ponto 75. Neste último, entretanto, apenas o TBT foi detectado. Em contraste com o ponto 21, onde foi observado um potencial redutor nos sedimentos, a ocorrência exclusiva do TBT neste local pode ser resultante da maior solubilidade, principalmente dos produtos de degradação, na água com baixa salinidade (INABA *et al.*, 1995). Apesar deste fator, a presença exclusiva do TBT neste ponto pode ser relacionada principalmente ao aporte recente do TBT neste local, principalmente pela ocorrência de grandes embarcações no Porto de Antonina.

Além das características ambientais, as menores concentrações associadas ao porto de Antonina podem ser provenientes do menor fluxo de embarcações em comparação ao Porto de Paranaguá. Neste porto a movimentação é bem menor, abrangendo 577.548 toneladas (2006), sendo que os principais produtos envolvem açúcar, madeira, carvão, fertilizantes, trigo, cevada, sal, minérios e celulose. As maiores quantidades são atribuídas para a exportação de congelados (129.782 toneladas) e ferro (146.122 toneladas) (APPA, 2007). A grande comercialização de congelados se deve à existência de um dos mais modernos terminais frigoríficos da

América do Sul, o terminal Privado Ponta do Félix que, em 2006 quebrou um recorde nacional com média de embarque de 100,55 toneladas por hora (SEAB, 2007).

Apesar da principal fonte de OTs no ambiente marinho estar relacionada ao uso das tintas anti-incrustantes, nessa região, eles também podem ser provenientes do uso de pesticidas contendo esses compostos (FAVORETO, 2000). Estes poluentes podem ser lixiviados a partir de uma série de atividades agrícolas presentes na região de Antonina (SÁ, 2003). Acredita-se que 8% dos OTs utilizados comercialmente sejam utilizados como pesticidas (RÜDEL, 2003). De acordo com (NUYTTENS, 2004), o hidróxido e acetato de trifenilestanho têm sido utilizados como fungicidas e também ajudam a prevenir certas doenças tropicais. Entretanto, devido aos severos efeitos tóxicos em vários organismos, o uso destes pesticidas é restrito na grande maioria dos países. No ambiente, pouco se conhece a respeito do comportamento de adsorção e desorção destes pesticidas. Sabe-se apenas, que a degradação, dependendo das condições ambientais, pode ser muito lenta GODOI *et al.* (2003).

O que torna os resultados obtidos no Porto de Antonina mais alarmantes é o fato desse local apresentar valores de salinidade reduzidos, o que aumentaria a solubilidade dos OTs na água (INABA *et al.*, 1995). Este fato acarreta consequências ecotoxicológicas ainda maiores para a biota da região e danos econômicos para a comunidade como um todo, afetando principalmente a pesca artesanal. Além disso, em ambientes de baixa salinidade o tempo de meia-vida do TBT nos sedimentos (que varia entre 6 semanas e 5 meses) pode aumentar, particularmente sobre condições anaeróbicas, onde a persistência estimada pode atingir dezenas de décadas (ANTIZAR-LADISLAO, 2008). Um estudo realizado por SCRIMSHAW *et al.* (2005) em Londres demonstrou que, em sedimentos profundos datados de 30 anos, ainda foi possível encontrar o OTs, devido às condições anaeróbicas de preservação.

Segundo ANTIZAR-LADISLAO (2008), a ocorrência de OTs em sedimentos superficiais estuarinos, tem sido associada ao seu histórico de uso, principalmente relacionado às atividades de pesca em regiões contaminadas. Entretanto, sabe-se que o comportamento de contaminantes pode também estar intimamente relacionado à dinâmica estuarina, caracterizada pelos padrões de circulação da água que geralmente são influenciados pelo regime de marés (TAN *et al.*, 2004). Tal fato também é apontado por BUGGY & TOBIN (2006). Segundo estes autores, o

transporte de contaminantes tais como o TBT, em um sistema estuarino, é resultante dos seus padrões de circulação.

Como já mencionado, o CEP possui padrões diferenciados de circulação, dependente principalmente do seu regime de maré semidiurno (MAR E COSTA, 2006). De acordo com MARONE *et. al* (1995), as correntes de maré podem atingir velocidades de  $80 \text{ cm.s}^{-1}$  durante a enchente e  $110 \text{ cm.s}^{-1}$  na vazante. Influenciados por este regime de circulação, até mesmo compostos que a princípio possuem a característica de se acumular próximo à sua fonte, são passíveis de transporte ao longo da Baía. Este fato foi observado a partir do monitoramento realizado em 2004, decorrente do acidente envolvendo o navio Vicuña, onde aproximadamente 3 a 4 milhões de litros de 3 tipos de combustíveis foram derramados no estuário (AMBIENTE BRASIL, 2007). Locais distantes do Porto de Paranaguá foram visivelmente atingidos e regiões que antes eram consideradas como “áreas pouco sujeitas a contaminação” (Baía das Laranjeiras) passaram a ser tratadas como áreas de risco potencial.

No presente trabalho foram analisados 3 pontos “referência” de amostragem, localizados na Baía de Pinheiros, Enseada do Benito e Enseada do Itaquí (FIGURA 10), sendo os parâmetros físico-químicos da amostragem expostos na TABELA 6. Esses pontos, teoricamente distantes dos grandes fluxos de navegação presentes no eixo leste-oeste do CEP, recebem influência apenas de pequenas embarcações de pescadores artesanais e alguns barcos de passeio com destino à Guaraqueçaba principalmente no período de dezembro a fevereiro. Os resultados obtidos na análise das áreas referência podem ser observados na FIGURA 22.

TABELA 6 – Parâmetros físico-químicos obtidos na amostragem de sedimentos superficiais nos pontos “referência”

Amostra	pH	Temperatura (°C)	Salinidade (psu)	Eh (mV)
Itaquí	7,75	20	20	-133
Benito	7,75	21	21	-200
Pinheiros	7,95	21	21	-133

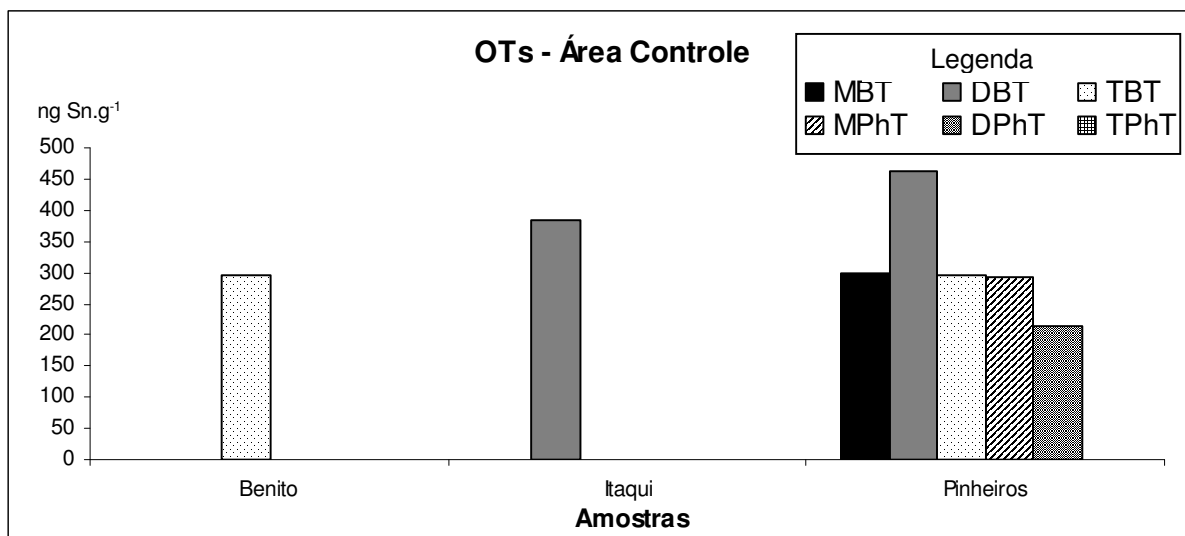


FIGURA 22 - Resultados da análise de OTs encontrados em sedimentos superficiais das áreas controle

Como se pode observar na FIGURA 22, a presença dos OTs foi detectada inclusive nas áreas onde o fluxo de embarcações é bem inferior àquela encontrada no eixo leste-oeste do CEP.

Na região do Benito, foi detectado apenas o TBT em uma concentração relativamente baixa, se compararmos às concentrações detectadas no canal principal de navegação. A presença apenas do TBT pode ter sido influenciada pelo baixo valor de Eh encontrado no sedimento (-200 mV), o que favoreceria a preservação deste composto. Fato semelhante foi observado por SUDARYANTO *et al.* (2005), em áreas com baixa atividade de navegação, onde o único OT encontrado foi o TBT, sem a presença de produtos da sua degradação. Segundo os autores, embora o aporte de TBT no sistema seja baixa, o resultado indica que a contaminação é recente e muito provavelmente associada às tintas anti-incrustantes e, em menor intensidade, ao uso de redes de pesca contendo este agente biocida. Assim, o resultado obtido neste estudo pode ser consequência tanto do uso recente de OTs como biocida quanto do seu transporte por meio da circulação estuarina.

Na Enseada do Itaqui foi encontrado apenas o DBT, sugerindo que a entrada de OTs neste local pode não ser tão recente se comparado com o Benito. Neste caso, a diferença das características de sedimentação estuarina podem ser importantes, uma vez que a degradação pode ocorrer antes mesmo que o sedimento em suspensão seja depositado no fundo (SUDARYANTO *et al.*, 2005).

Já o ponto correspondente à baía de Pinheiros apresentou um resultado ainda mais inesperado. Neste local, além dos compostos butílicos, foram encontrados também os compostos fenílicos de estanho que, somente haviam sido detectados em alguns pontos do Porto de Paranaguá. A ausência do TPhT pode ser resultante de uma entrada mais antiga deste composto no ambiente e também devido à maior capacidade de degradação destes compostos no sedimento, onde o Eh mensurado foi de -133mV. Em estudos de laboratório observou-se que o TPhT presente no lodo de esgoto obteve uma taxa de 60 a 80% de degradação em apenas 30 dias de exposição à uma temperatura de 18-20°C (MARCIC *et al.*, 2006).

Esta região também é muito visitada devido à sua beleza natural, além de ser a rota das embarcações que partem de Paranaguá com destino à Ilha do Cardoso ou Cananéia em São Paulo (FIGURA 21). De acordo com LAMOUR *et al.* (2004), os sedimentos presentes na Baía das Laranjeiras possuem, em sua grande maioria, grãos com diâmetros superiores àqueles encontrados na Baía de Paranaguá e Antonina, fator negativo para a adsorção de poluentes nesta matriz. A entrada de água proveniente do oceano através do canal formado entre a Ilha das Peças e Superagui pode ser considerado também uma forma de entrada de contaminantes nessa região. Na Ilha das Palmas, localizada próxima à entrada deste canal, foram amostrados exemplares de *Stramonita haemastoma* por PESSOA (2007) com o intuito de investigar a ocorrência do imposex. Das 18 fêmeas amostradas, uma apresentou imposex. Apesar de estatisticamente essa área ser considerada como não impactada por OTs, a presença dessa única fêmea demonstra que a região não está livre da contaminação por estes compostos.

Ao longo de toda a região da Baía de Laranjeiras e Pinheiros, além da pesca artesanal e esportiva, encontram-se atividades de maricultura, com cultivo de ostra do mangue (*Crassostrea rizophorae*) em espinhel (MAR E COSTA, 2006). Esse gênero tem sido muito utilizado em estudos de toxicidade dos OTs, principalmente relacionado ao TBT, e têm demonstrado grande sensibilidade (TANGUY *et al.*, 1999). RIZZI (2007), desenvolveu um estudo com esse organismo, para avaliar o impacto de poluentes orgânicos persistentes (POPs) no CEP. Segundo a autora, existe um gradiente de contaminação destes organismos, que apresenta maior influência em regiões próximas ao Porto e à cidade de Paranaguá. Entretanto, em amostras coletadas na Enseada do Benito e Itaqui, também foi possível observar níveis de PCBs e DDTs nos tecidos desse molusco. Sugere-se que a contaminação

possa estar relacionada tanto com os padrões de circulação do estuário quanto à deposição atmosférica destes poluentes. Assim como tais contaminantes orgânicos, os OTs podem também atingir esses moluscos, afetando diretamente a saúde dos organismos.

A presença de poluentes orgânicos nos tecidos deste organismo pode levar a questionamentos sobre a qualidade das ostras cultivadas na região, assim como a respeito dos riscos que a população pode estar sujeita ao ingerir este alimento. Por se tratar de contaminantes passíveis de bioacumulação, esse risco torna-se ainda mais acentuado. Ressalta-se, portanto, a necessidade de uma avaliação mais aprofundada da situação, avaliando-se a saúde ambiental do meio abiótico e biótico para que a comunidade não venha a sofrer danos inclusive econômicos, resultantes da gestão inadequada deste recurso nos locais susceptíveis à contaminação por OTs.

As concentrações de OTs encontradas nos sedimentos superficiais do CEP não podem ser consideradas surpreendentes devido ao amplo uso das tintas à base de OTs nas últimas décadas e ao intenso fluxo de embarcações neste estuário. De acordo com a classificação proposta por WAITE *et al.* (1991), as concentrações de TBT detectadas nos sedimentos superficiais do CEP podem indicar um grau de contaminação baixa para os pontos da Enseada do Benito e Pinheiros (concentrações até 300 ng Sn.g<sup>-1</sup>), sendo os demais pontos classificados como contaminação média (de 300 a 1000 ng Sn.g<sup>-1</sup>) com exceção do ponto 56, considerado como contaminação aguda. Em comparação aos demais estudos da ocorrência de organoestânicos em estuários brasileiros, as concentrações detectadas no eixo leste-oeste do CEP são preocupantes (TABELA 7).

No litoral do estado de São Paulo, as concentrações mais elevadas de OTs em sedimentos foram encontradas em áreas de grande movimento de embarcações, variando entre 33,5 a 1388 ng Sn.g<sup>-1</sup> sed. seco. Em regiões como Cananéia, onde circulam apenas barcos de pescadores artesanais, a concentração média encontrada para o TBT foi de 50 ng Sn.g<sup>-1</sup>. (GODOI *et al.* 2003). Pode-se dizer que os dados obtidos no litoral de São Paulo possam ter uma semelhança com os dados obtidos no CEP devido às características estuarinas dos dois locais, principalmente o Lagmar (Complexo Lagunar de Cananéia), bastante semelhantes à Baía de Pinheiros e Laranjeiras.

TABELA 7 - Concentrações de Compostos Organoestânicos em sedimentos superficiais do litoral brasileiro expressos em ng Sn. g<sup>-1</sup>dw.

Local	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT	Referência
<b>São Paulo</b>	33,5 -	8,2 -	11,6 -		13,5 -	13,6 -	GODOI
<b>(Litoral)</b>	1388	704	256	43,4	97,6	79,5	(2001)
<b>Rio de Janeiro</b>							
<b>(Baía de Guanabara)</b>	10 - 521	<4,5 - 395	<4,7	<4,5 - 18,7	<4,9	<3,9 - 39,4	FERNANDEZ <i>et al.</i> (2005)
<b>Bahia</b>							
<b>(Baía de Todos os Santos)</b>	6,02 - 15,89	28,8	4,0	n.d	n.d	n.d	FELLIZOLLA (2005)
<b>Paraná</b>	363 -	240 -	250 -	277 -	275 -	311 -	Este estudo
<b>(CEP)</b>	2796	866	4063	799	3019	775	

n.d. Não determinado

Já no litoral do Rio de Janeiro, dentre as nove estações amostradas, as concentrações de TBT encontradas variaram desde inferiores a 3,9 ng Sn.g<sup>-1</sup> sed. seco até cerca de 520 ng Sn.g<sup>-1</sup>, concentração detectada em um late Clube. Naquele estudo, o conteúdo de OTs no sedimento superficial apresentou uma forte correlação com o tamanho das partículas de sedimento e pouca correlação com o conteúdo de carbono ou enxofre (FERNANDEZ *et al.*, 2005). Os autores verificaram a preservação do TBT em sedimentos anóxicos, corroborando com os resultados obtidos no CEP.

Na Baía de Todos os Santos em Salvador, as concentrações estiveram bem abaixo dos valores obtidos no CEP, sendo que em alguns locais apenas o TBT pôde ser detectado. Neste estudo, observou-se novamente a ligação entre sedimentos finos e reduzidos e as maiores concentrações de OTs encontradas. As características do sedimento nesse local são muito diferentes das encontradas no CEP, uma vez que há a predominância de sedimentos com características oxidantes. Os distintos padrões de circulação desse estuário, a menor intensidade das correntes (até 40 m.s<sup>-1</sup>), além do menor fluxo de embarcações, são fatores que podem explicar a diferença de OTs encontrados se comparados aos resultados do CEP.

Na TABELA 8, estão apresentados alguns estudos envolvendo OTs em outros países comparando-se aos resultados obtidos no presente estudo.

TABELA 8 - Concentrações de OTs encontradas em amostras de sedimento superficial em alguns países (ng Sn.g<sup>-1</sup> sed.seco)

Local	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT	Referência
<b>Japão</b> <b>(Porto de Osaka)</b>	200 a 2000	n.i.	n.i.	156	158	426	HARINO <i>et al.</i> (1999)
<b>Bélgica</b> <b>(Antuérpia)</b>	2,2 - 141.000	1,0 - 103.000	1,4 - 46.200	60 - 6.480	50 - 1.550	70 - 5.550	CELEUMANS <i>et al.</i> (1998)
<b>Espanha</b> <b>(Gipuzkoa Estuary)</b>	50 - 5.480	300 - 710	860 - 2.870	n.a	n.a	n.a	ARAMBARRI <i>et al.</i> (2003)
<b>Argentina</b> <b>(Bahía Blanca)</b>	0 - 170	0 - 75.2	n.a	n.a	n.a	n.a	DELUCCHI <i>et al.</i> (2007)
<b>Brasil</b> <b>(CEP/PR)</b>	363 - 2.796	240 - 866	250 - 4.063	277 - 799	275 - 3.019	311 - 775	Este estudo

n.i. não informado

n.d. não determinado

Apesar das lentas taxas de degradação dos OTs no ambiente aquático, principalmente quando complexados às partículas finas do sedimento, a debutilação leva à formação do estanho inorgânico, forma não tóxica para a biota (RÜDEL, 2003). Entretanto, até que essa degradação ocorra totalmente têm-se um grande intervalo de tempo onde formas tóxicas dos OTs podem afetar todo o ecossistema.

A gravidade da toxicidade dos OTs no meio aquático diz respeito à biodisponibilidade destes compostos para os organismos. Assim, a quantificação dos OTs em matrizes diferentes (água, sedimento, MPS) não permite inferir o risco ecotoxicológico real desta contaminação. A biodisponibilidade destes compostos é influenciada pelas condições presentes no ambiente, sendo menor na presença de substâncias húmicas e em baixos valores de pH NUYTTENS (2004). Acredita-se que a redução da biodisponibilidade possa também ser atribuída à forte ligação, adsorção e complexação dos OTs a compostos orgânicos dissolvidos (FENT & LOOSER, 1995).

A análise da matriz é um passo importante para a quantificação e identificação de um poluente que pode estar afetando o comportamento de um indivíduo ou comunidade. Entretanto, apenas a análise do poluente em um órgão-alvo poderá responder se esse poluente está de fato prejudicando os organismos.



No caso dos OTs a associação de toxicidade pode ser um pouco menos complexa, pois os efeitos resultantes da exposição à esses compostos apresentam comportamentos diferenciados dos demais poluentes orgânicos. Como já mencionado, o TBT é considerado um alterador endócrino, pois interfere na regulação hormonal de organismos mais sensíveis (RÜDEL, 2003). No entanto, ao contrário dos demais alteradores endócrinos, que mimetizam a ação dos esteróides, o TBT atua inibindo a conversão de testosterona em estradiol realizada pelo citocromo P450 (FENT, 2003). Dessa forma, os efeitos observados e chamados de imposex podem ser considerados característicos para esse poluente.

De acordo com a literatura, os efeitos do imposex podem ser observados a partir de concentrações de  $1 \text{ ng.L}^{-1}$  (HOCH, 2001). De acordo com a EPA (2003), valores de toxicidade aguda testados em 33 espécies de animais marinhos variaram entre  $0,6 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  para *Acanthomysis sculpta* a  $204 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  para ostras da espécie *Ostrea edulis*. Nos testes de toxicidade crônica, utilizaram o caramujo *Nucella lapillus* com valores de  $0,0143 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Organismos filtradores também podem ser muito prejudicados, através da ressuspensão destes compostos para a coluna d'água, podendo acumular grandes quantidades de OTs em seus tecidos. Como mencionado anteriormente, a ocorrência de imposex em fêmeas de *Stramonita haemastoma* na Baía de Paranaguá foi observada por PESSOA (2007). De acordo com o autor, foram encontradas fêmeas imposexadas em todos os pontos estudados, inclusive em pontos distantes dos fluxos de intensa navegação. Como resultado deste estudo, a população mais impactada foi àquela residente no interior da Baía de Paranaguá, onde todas as fêmeas de *Stramonita* apresentaram imposex. Outro estudo utilizando o mesmo bioindicador corrobora com esses resultados, uma vez que foram encontradas frequências de 85 a 100% de fêmeas imposexadas em pontos amostrais ao longo da Baía de Paranaguá (CASTRO *et al.*, 2007).

Peixes bentônicos tais como o Bagre (*Cathrops spixii*) também podem acumular os componentes organometálicos em seus tecidos e, apesar de não desenvolverem o imposex, como os moluscos, podem apresentar disfunções no comportamento sexual e má formação dos embriões devido ao aumento de testosterona em seus organismos (TRANT *et al.*, 1997).

Os efeitos toxicológicos dos OTs não foram avaliados especificamente neste estudo. No entanto, os elevados níveis de OTs encontrados nos sedimentos não

deixam de ser alarmantes e preocupam, principalmente o bem estar das comunidades bentônicas que vivem em contato direto com este sedimento (GABBIANELLI *et.al*, 2006). O impacto dos OTs sobre a biota já torna-se evidente no CEP, não apenas com base na análise do meio abiótico, mas também pela ocorrência de efeitos característicos desse contaminante nos organismos. Os resultados obtidos para sedimentos superficiais confirmam, portanto, que essas alterações são efeitos diretos das elevadas concentrações detectadas em todos os pontos amostrados.

### 5.3 MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS)

A análise de OTs no MPS, assim como nos sedimentos superficiais passa por diversas etapas, incluindo a derivação destes compostos. Testou-se primeiramente a derivação com borohidreto de sódio, seguindo a metodologia proposta por BHOSLE *et al.* (2004). Entretanto, o método não foi reproduzido, pois, no final do processo, a detecção cromatográfica dos hidretos derivados não foi alcançada.

Desse modo, utilizou-se a mesma metodologia empregada para a análise de sedimentos superficiais, utilizando-se o regente de Grignard como agente derivador. Um exemplo de cromatograma obtido na análise de OTs no MPS pode ser visualizado na FIGURA 23.

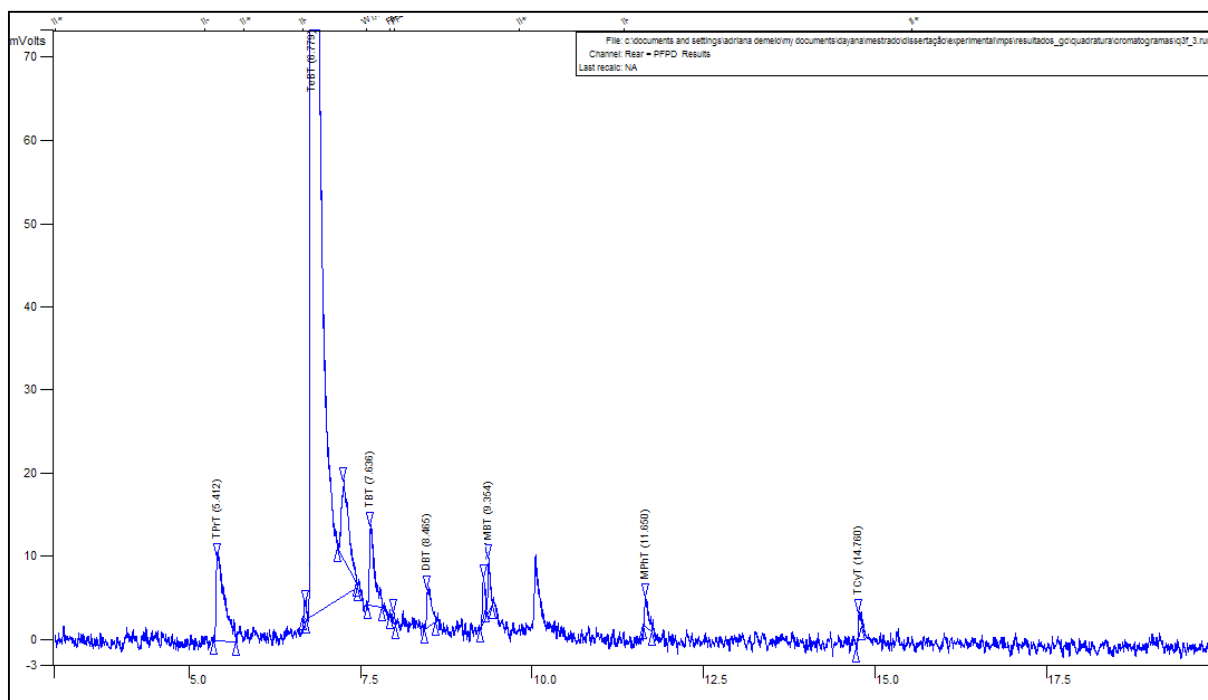


FIGURA 23 - Cromatograma típico de uma amostra de material particulado. Análise obtida no CG/PFPD com filtro de 610nm, coluna DB5, programação de temperatura 130°C (1 min) – 280°C (10°C. min<sup>-1</sup>) (4 min), temp. injetor 250°C, temp. detector 300°C, fluxo gás de arraste 1,7 ml. min<sup>-1</sup>

Os resultados de OTs obtidos na amostragem de MPS ao longo de meio ciclo de maré durante o período de inverno e sob condições de quadratura e sizígia são observados nas FIGURAS 24 e 25. As concentrações obtidas em cada amostra, assim como o coeficiente de variação (CV%) das mesmas, estão dispostos no APÊNDICE 5. Devido à mudança na metodologia, não foi possível analisar todas as amostras de MPS. Assim, para a análise de OTs foram excluídas as amostras: Q2S e Q4S (quadratura) e S2S, S4S e S4F (sizígia). Os resultados obtidos são, portanto, das amostras de fundo a cada 2hs e amostras de superfície a cada 4hs nas duas campanhas de amostragem.

Assim como para o sedimento superficial, os OTs foram detectados em todas as amostras de MPS. A tendência de concentrações destes compostos foi, de um modo geral, similar nas duas campanhas (quadratura e sizígia), com a maioria das amostras de fundo contendo concentrações superiores de OTs em relação às amostras de superfície. Entretanto, algumas exceções podem ser observadas.

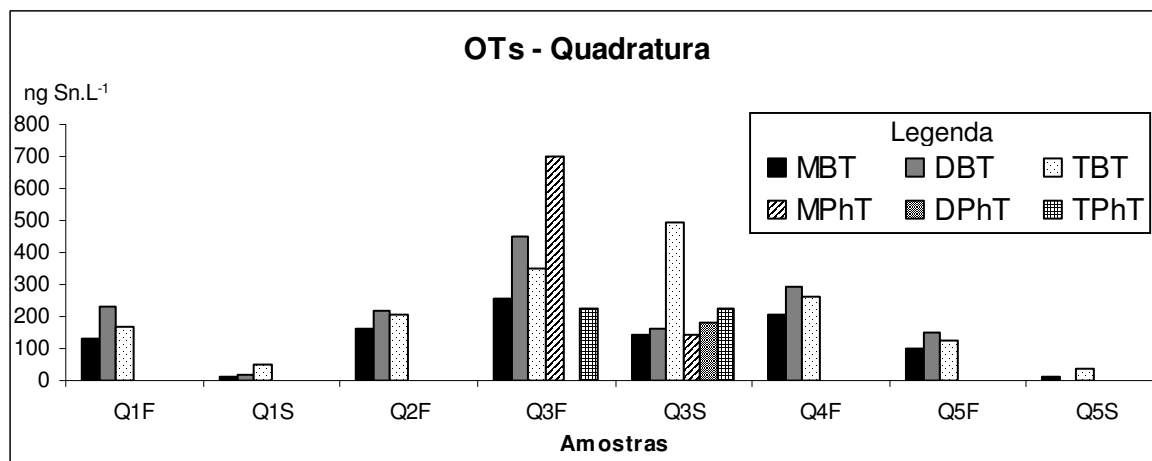


FIGURA 24 – Concentrações de OTs no MPS ao longo de meio ciclo de maré de quadratura, em situação de inverno, coletadas a cada 4h para amostras de superfície e a cada 2h para amostras de fundo

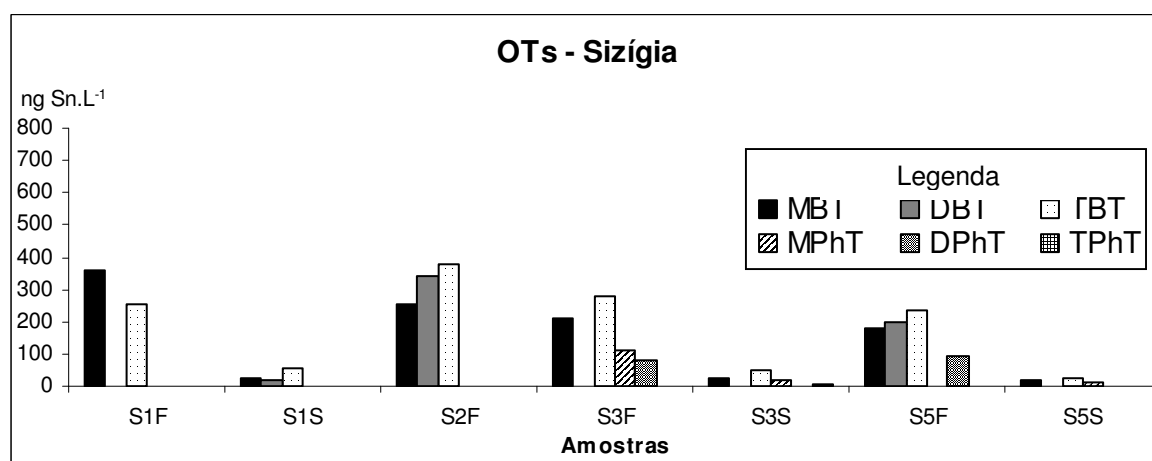


FIGURA 25 - Concentrações de OTs no MPS ao longo de meio ciclo de maré de sizígia, em situação de inverno, coletadas a cada 4h para amostras de superfície e a cada 2h para amostras de fundo

No ciclo de quadratura, a massa total do MPS alcançou valores entre 6,8 a 142 mg.dm<sup>-3</sup> (FIGURA 26) enquanto na maré de sizígia essa variação foi de 32,4 a 343,4 mg.dm<sup>-3</sup> (FIGURA 27). A maior concentração de MPS na amostragem de sizígia não acompanhou as maiores concentrações de OTs detectados, uma vez que no ciclo de quadratura os valores obtidos foram, em alguns casos, superiores.

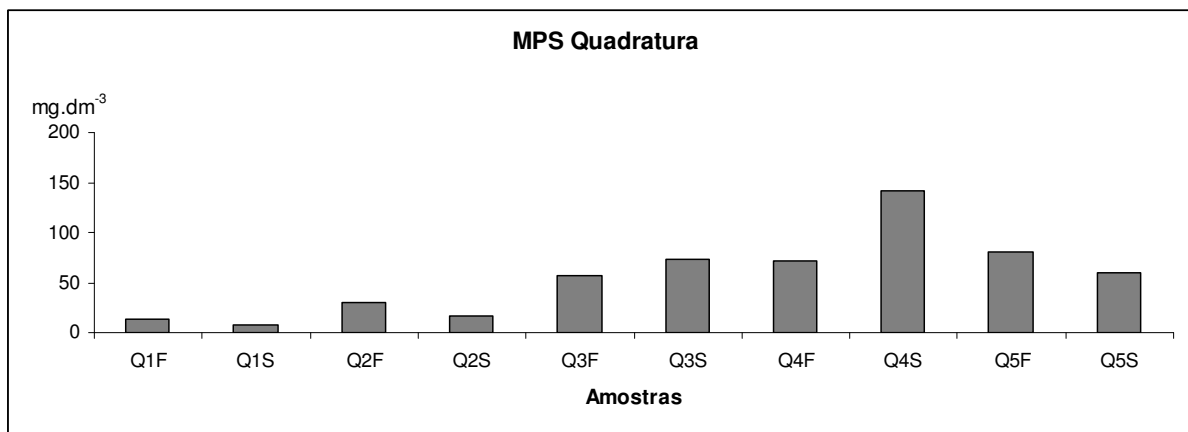


FIGURA 26 - Quantificação do MPS nas amostras coletadas durante meio ciclo de maré de quadratura durante o período de inverno na ZMT

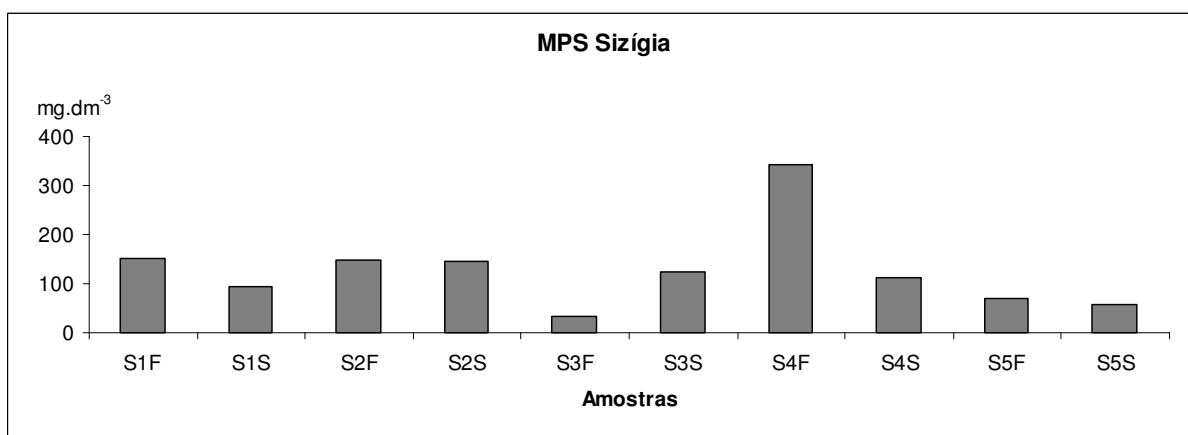


FIGURA 27 - Quantificação do MPS nas amostras coletadas durante meio ciclo de maré de sizígia durante o período de inverno na ZMT

De acordo com MANTOVANELLI (1999), as intensidades do MPS encontradas no CEP podem variar de acordo com a intensidade das correntes de maré, processos de advecção e ressuspensão, e das condições meteorológicas (intensidade das chuvas e dos ventos), além de depender das características físico-químicas das partículas em suspensão.

As oscilações na concentração de MPS, influenciadas pela ação das marés, podem ser observadas avaliando-se os estágios (estofo, enchente e vazante), presentes no momento da amostragem. Nas FIGURAS 28 e 29 estão apresentados os diagramas de maré correspondentes às condições de quadratura e sizígia, apresentando o intervalo de maré e os horários de cada amostragem. No gráfico referente ao ciclo de sizígia, pode-se observar a maior variação da amplitude, entre

enchente e vazante, característico deste regime de maré. No gráfico de quadratura, ao contrário, esta variação de amplitude pode ser considerada como mais sutil.

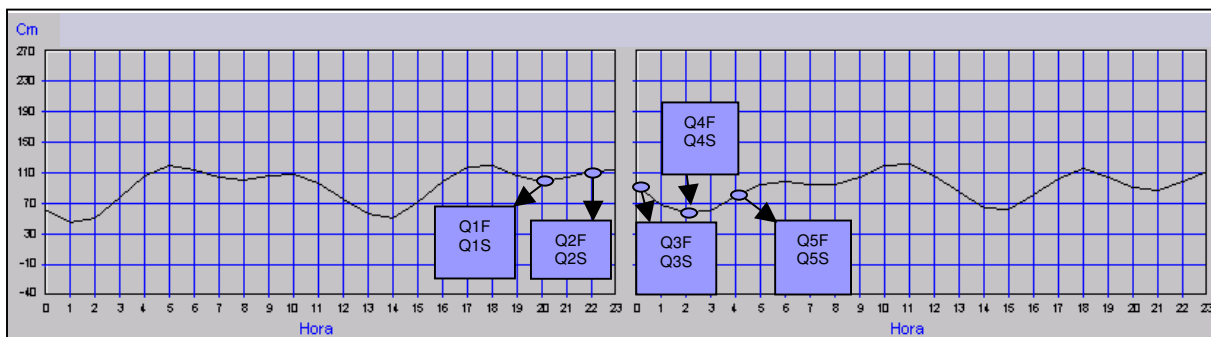


FIGURA 28 - Diagrama do perfil de maré em ciclo de quadratura registrados para os dias 2 e 3 de agosto de 2006. No eixo X está representada a amplitude de maré e no eixo Y os horários de amostragem. FONTE: CEM (2008)

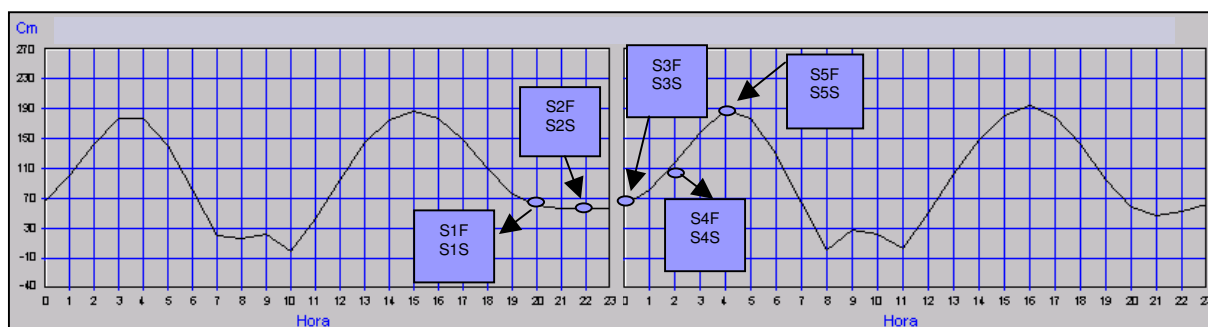


FIGURA 29 - Diagrama do perfil de maré em ciclo de sizígia registrados para os dias 8 e 9 de agosto de 2006. No eixo X está representada a amplitude de maré e no eixo Y os horários de amostragem. FONTE: CEM (2008)

No período da amostragem de quadratura (inverno), devido à chegada de uma frente fria, ocorreu forte incidência de chuvas, fenômeno atípico para aquela época do ano, caracterizado por ser um período seco. De acordo com RIBEIRO (2007), na semana referente a essa amostragem, o índice pluviométrico permaneceu em aproximadamente 45 mm. Por outro lado, na amostragem de sizígia, este índice caiu bruscamente ficando em torno de 5 mm, valor considerado como normal para a estação. A grande incidência de chuvas pode induzir uma maior entrada de materiais provenientes do continente pelo aporte dos rios da região, levando inclusive, a uma maior ressuspensão dos sedimentos de fundo (MACHADO, 2007). Dessa forma, além da intensidade de marés e correntes ser superior no ciclo de sizígia, o que

pode ocasionar uma maior suspensão dos sedimentos, a concentração de MPS na coluna d'água observada nesta amostragem pode ser consequência, inclusive, da intensidade de material proveniente do continente que estava chegando à região.

As maiores concentrações de MPS foram observadas nas amostras Q4F (142 mg.dm<sup>-3</sup>) da quadratura e S4F (343 mg.dm<sup>-3</sup>) da sizígia. A amostra Q4F foi coletada durante o estágio de vazante, enquanto a S4F já estava no meio do estágio de enchente (FIGURAS 28 e 29). A maior concentração de MPS na amostra de sizígia pode ser explicado pelo fato de que, sob condições de maior influência das marés, a maior ressuspensão dos sedimentos de fundo ocorrem durante o estágio de enchente. Já para a amostra de quadratura, o maior valor encontrado durante o período de vazante pode estar relacionado ao maior aporte de água doce provocado pelas chuvas atípicas. As menores concentrações foram, na quadratura, da amostra Q1S (8 mg.dm<sup>-3</sup>) e, na sizígia, da amostra S3F (32 mg.dm<sup>-3</sup>).

Como já mencionado, nem sempre as maiores concentrações de MPS obtidas correspondem às maiores concentrações de OTs encontradas. No ciclo de quadratura, os maiores valores de OTs encontrados foram nas amostras Q3F e Q3S. Nestas amostras, também foi observada a maior diversidade de OTs, sendo detectados todos os compostos butílicos (MBT, DBT e TBT) e fenílicos (MPhT, DPhT e TPhT). Na amostra 3 de superfície, o TBT mensurado (495,53 ng Sn.L<sup>-1</sup>) foi superior àquele encontrado na amostra de fundo (348,9 ng Sn.L<sup>-1</sup>). Segundo EPA (2003) a microcamada superficial da água pode, muitas vezes, conter uma concentração muito maior de TBT do que a coluna d'água, aumentando assim a biodisponibilidade deste poluente para organismos que nela vivem. Este fato deve estar relacionado à entrada de TBT via tintas anti-incrustantes presente nos cascos das embarcações. Desse modo, na camada superficial prevaleceria o TBT e na coluna d'água os seus produtos de degradação.

Estas duas amostras, Q3F e Q3S, foram coletadas durante o estágio de vazante, o que implica em uma maior influência do aporte fluvial na concentração destes compostos. Assim, a presença de compostos fenílicos pode ser resultante do uso destes compostos em pesticidas na região de Antonina e Morretes, que poderiam estar sendo lixiviados até os rios e, conseqüentemente, carregados até esta ZMT pela força do aporte fluvial. A elevada concentração de MPhT (700,31 ng Sn.L<sup>-1</sup>), detectada na amostra Q3F pode estar relacionada ao fato apontado por alguns autores, de que o MPhT possa ser a forma predominante em ambientes

aquáticos devido ao processo de conversão do MPhT para Sn (IV) ser mais lento do que o processo de degradação TPhT-DPhT-MPhT (MARCIC *et al.*, 2006).

Já no ciclo de sizígia, a presença de compostos fenílicos nas amostras S3F, S3S, S5F e S5S sugere a influência da contaminação por esses compostos observada nos sedimentos superficiais da região do Porto de Paranaguá. Como essas amostras foram coletadas no estágio de enchente, esses sedimentos finos podem estar sendo carregados em função da intensidade da maré uma vez que, de acordo com STEBBING (1985), em ambientes estuarinos, o comportamento dos OTs pode envolver o transporte ao longo do estuário sob a influência da maré. De acordo com LANGSTON & POPE (1995), sedimentos compostos por silte, tais como os encontrados próximos ao Porto de Paranaguá, são os mais aptos a sofrerem transporte físico ao longo do estuário, podendo inclusive atingir a ZMT.

Comparando-se os dados obtidos na coleta de sedimento superficial realizada algumas semanas antes, podemos reforçar a idéia de que os OTs podem estar sofrendo transporte ao longo do CEP, uma vez que não haviam sido detectados compostos fenílicos de estanho em amostras de sedimento superficial na ZMT. De acordo com MANTOVANELLI (1999), o estudo dos padrões de circulação em frente ao Porto de Paranaguá observados através da média das velocidades das correntes, indica que o fluxo da água ocorre em direção à margem norte na vazante e em direção à margem sul na enchente, o que pode explicar os resultados obtidos.

Em algumas amostras da maré de sizígia (S1F, S3F, S3S e S5S) observa-se a presença de MBT e TBT, mas não do DBT. A ausência deste BT pode ter relação com o comportamento de adsorção destes compostos a qual, segundo alguns autores, segue a ordem MBT>TBT>DBT. Neste processo, a adsorção do TBT é favorecida pela sua maior hidrofobicidade e a maior adsorção do MBT favorecida pela polaridade que pode explicar a elevada afinidade de adsorção ao MPS (CEULEMANS & ADAM, 1995).

Nas duas campanhas, o TBT esteve presente em todas as amostras. Como mencionado na análise de sedimento superficial próxima à ZMT, é comum encontrarmos uma maior concentração de produtos de degradação dos OTs, devido à clivagem fotoquímica destes compostos. Dessa forma, o TBT detectado seria proveniente principalmente do transporte de partículas de sedimento contendo este poluente, provenientes de regiões onde ele esteja fortemente preservado, tais como o ponto 56 da amostragem de sedimento superficial.



Os produtos de degradação butílicos e fenílicos podem, além da degradação abiótica, através da radiação UV, estar sendo degradados pelos microrganismos, com as partículas ainda em suspensão. De acordo com HERMAN & HEIP (1999) existem evidências da degradação da matéria orgânica dissolvida (MOD) e matéria orgânica particulada (MOP) através da produção bacteriana. Além disso, a decomposição bacteriana pode ser considerada como o principal mecanismo de remoção dos detritos da coluna d'água. As bactérias utilizam o material particulado para suprir energia e materiais para o seu protoplasma (DWIRSMA & DAWSON, 1981). MACHADO (2007) encontrou baixos valores de clorofila-a em amostras de MPS coletados no período de inverno na ZMT. A autora atribui este fato à inibição da fotossíntese fitoplanctônica causada pelo aumento de MPS e conseqüente diminuição da incidência luminosa na coluna d'água. Esse fato pode, como resultado, acrescentar MO fresca nos sedimentos e conseqüentemente aumentar a produtividade microbiológica e, dessa forma, a degradação dos OTs nas camadas superficiais do sedimento.

Durante a amostragem, também foram mensurados valores de pH e salinidade. Os valores de pH nas duas campanhas amostrais, mantiveram-se entre 7 e 8 e, por permanecerem constantes, sem alterações bruscas, podem não representar importância neste estudo de comportamento dos OTs. Quanto à salinidade observou-se um padrão característico, com valores superiores nas amostras de fundo, correspondente à estratificação vertical normalmente encontrada no estuário. Na FIGURA 30 encontra-se o gráfico correspondente à variação de salinidade dos pontos amostrais ao longo de meio ciclo em regime de quadratura e sizígia. Nota-se que na amostragem de sizígia essa variação torna-se mais homogênea entre superfície e fundo, provavelmente relacionada à maior intensidade de intrusão da cunha salina.

Acredita-se que em maiores valores de salinidade os OTs, assim como demais poluentes possam estar mais adsorvidos ao MPS em conseqüência da menor solubilidade destes compostos no meio aquoso, assim como pela indução de uma camada elétrica dupla nas partículas em suspensão, favorável à adsorção dos compostos hidrofóbicos (ZHOU & ROLAND, 1997). Entretanto, acredita-se que os resultados obtidos neste estudo para a análise de OTs no MPS, não tenham sofrido grande influência deste parâmetro, já que não pôde ser observada, em todos os

casos, uma relação direta entre o aumento da salinidade e o aumento da concentração deste poluente.

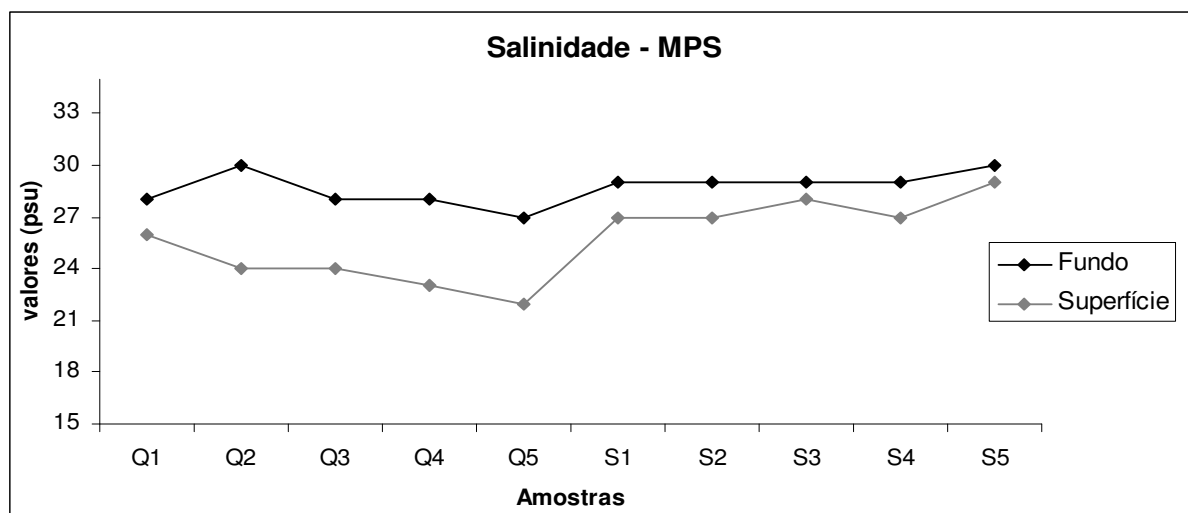


FIGURA 30 - Perfil de salinidade ao longo dos pontos amostrais, mensurado no período de inverno, durante meio ciclo de sizígia e quadratura

Uma relação positiva tem sido encontrada por alguns autores no que diz respeito à concentração de OTs e o conteúdo de MO presente nas partículas em suspensão. Devido ao caráter lipofílico e iônico dos compostos organoestânicos, as concentrações de BTs em amostras de água possuem uma relação direta com o carbono orgânico particulado e os lipídios totais (BHOSLE *et al.*, 2004). Assim, os dados obtidos no presente estudo podem estar relacionados com o conteúdo de matéria orgânica presente no MPS. HERMAN & HEIP (1999), indicaram que o MPS de uma ZMT sempre contém uma quantidade de matéria orgânica adsorvida, dependendo do aporte.

No estudo realizado por LAMOUR & SOARES (2007), os sedimentos superficiais presentes no local estudado, correspondente à ZMT, apresentam entre 22 e 27% de matéria orgânica, sendo os maiores níveis encontrados ao longo do eixo leste-oeste do CEP. Isso pode, conseqüentemente, estar favorecendo a adsorção de OTs presentes no MPS deste local.

Existem poucos trabalhos envolvendo a quantificação de poluentes no MPS. No Brasil, estudos anteriores avaliaram a ocorrência de metais pesados nesta matriz na Baía de Sepetiba (FRANZ *et al.*, 2004), de Guanabara (PATCHINEELAM, 2004) e de Paranaguá (MACHADO, 2007).

Para poluentes orgânicos, a literatura é ainda mais escassa sendo que, para OTs, encontramos apenas o trabalho realizado por BHOSLE *et al.* (2004) na costa leste da Índia, em Porto Marmugao. Comparando-se os resultados obtidos neste estudo com os encontrados na costa indiana, obtém-se valores muito superiores de OTs no CEP. Enquanto na Índia, as concentrações de DBT e TBT observadas variaram de 0,60 a 29 ng.L<sup>-1</sup>, neste estudo, as concentrações atingiram valores de aproximadamente 10 a 700 ng.L<sup>-1</sup>, considerando-se os compostos butílicos e fenílicos. Essa diferença pode ser resultante tanto das diferentes características ambientais (sedimento, padrões de circulação, intensidade de MPS, regime de marés, etc.) observadas nos dois locais, quanto das diferentes atividades antrópicas que exercem influência sobre a região e que poderiam acrescentar OTs nestes ambientes.

Deve-se ressaltar também, que o presente estudo foi desenvolvido com amostras obtidas na ZMT, local onde a quantidade de MPS presente na coluna d'água pode ser considerado superior aos demais locais do estuário, em consequência da constante ressuspensão dos sedimentos. Desse modo, concentrações superiores àsquelas encontradas sobre condições comuns de ressuspensão, podem ser esperadas na ZMT, sendo necessários inclusive, estudos de avaliação de OTs no MPS de outras localidades. Em consequência deste fato, entretanto, amostragens realizadas em demais pontos do CEP poderiam implicar em quantidades maiores de amostras (mais de 5L de água por amostra) para a obtenção de uma massa de MPS suficiente para atingir o limite para a detecção dos OTs.

O estudo não apenas dos OTs mas dos demais poluentes presentes no MPS possui uma grande importância ambiental, devido ao papel chave que esta matriz representa no sistema estuarino. De acordo com MACHADO (2007), o material particulado em suspensão (MPS) é um importante no controle da reatividade, transporte e impacto biológico de substâncias no ambiente aquático, além de agirem como ligantes fundamentais para os constituintes químicos presentes na coluna d'água, no sedimento de fundo e até mesmo na cadeia alimentar.

Assim, além do transporte de OTs ao longo da Baía, o MPS deve receber uma atenção muito especial no que diz respeito à disponibilidade desses contaminantes para a biota do estuário. Uma vez no MPS, os OTs podem atingir uma série de organismos aquáticos ao longo de toda a coluna d'água. Acredita-se

que uma concentração de  $100 \text{ ng.L}^{-1}$  seja suficiente para causar efeitos tóxicos no sistema imunológico de peixes assim como interferir no sistema imunológico de mamíferos (LYSSIMACOU *et.al.*, 2006). Em gastrópodes, níveis inferiores a  $10 \text{ ng.L}^{-1}$  são suficientes para provocar alterações endócrinas (FENT, 2003). Além disso, por se tratar de compostos passíveis de bioacumulação ao longo da cadeia trófica, a presença dos OTs no MPS gera uma grande preocupação inclusive com os seus efeitos sobre a saúde humana (BHOSLE *et al.*, 2004). Como já mencionado anteriormente para sedimentos superficiais, a presença de OTs em regiões onde ocorrem atividades de pesca e maricultura, pode afetar diretamente a economia da região. Este fato pode ser então agravado pelo transporte de poluentes atribuído ao MPS, que pode acabar deslocando poluentes inclusive para as regiões antes consideradas livres de contaminação, como os locais de cultivo de ostras, por exemplo.

Entretanto, apesar de sua grande importância na distribuição e biodisponibilidade de contaminantes no ambiente aquático, como mencionado, existe uma grande lacuna de estudos envolvendo MPS. Nas legislações brasileiras vigentes, os limites críticos para a presença de contaminantes nesta matriz não são observados e os trabalhos existentes baseiam-se nos padrões estabelecidos para sedimentos.

## CONCLUSÕES

Apesar da proibição do uso das tintas à base de OTs estar em vigor desde 2003, as embarcações contendo esse tipo de tinta ainda circulavam livremente, sem penalidades, até o início deste ano (2008), período de 5 anos correspondente exatamente ao tempo de efetividade do biocida. Devido à elevada persistência do TBT nos sedimentos, ainda é possível encontrar grandes quantidades deste composto no ambiente aquático, mesmo que as embarcações provenham de países onde o banimento já ocorreu há muitos anos. Assim, restrições presentes e futuras, apesar de indispensáveis, infelizmente ainda não serão capazes de remover estes compostos e seus produtos de degradação a curto prazo. No Brasil, a ausência de legislação para OTs em sedimentos e em outras matrizes ambientais, como material particulado em suspensão, é um fator preocupante, assim como a escassa fiscalização e o gerenciamento deficiente do problema diante de fontes potenciais de contaminação.

O comportamento de compostos butílicos e fenílicos de estanho no CEP demonstrou grande influência dos padrões de circulação estuarina, ditados principalmente pela ação das marés e do aporte fluvial na região. Da mesma forma, sua ocorrência esteve diretamente relacionada com o teor de matéria orgânica e potencial de oxi-redução presente nos sedimentos e MPS, assim como dependente da granulometria das partículas dos pontos amostrais. Como esperado, as maiores concentrações assim como a maior diversidade de OTs em sedimentos superficiais, foram detectadas nas regiões de maior movimentação dos navios ou locais onde as embarcações permanecem paradas por grandes períodos de tempo, tais como no Porto de Paranaguá.

Entretanto, a amostragem de sedimentos superficiais em regiões distantes dos grandes fluxos de embarcações, no eixo norte-sul do CEP, verificou teores significativos de OTs, principalmente da Baía de Pinheiros, onde foram detectados inclusive, compostos fenílicos de estanho. Essa contaminação foi associada tanto às tintas anti-incrustantes quanto resultante dos padrões de circulação estuarina.

Os resultados obtidos neste estudo preliminar e inédito no país, da análise de OTs no material particulado suspenso da Zona de Máxima Turbidez indicam que partículas contendo estes compostos podem estar sofrendo transporte ao longo da Baía, principalmente devido à detecção de compostos fenílicos nessas amostras.

Sugere-se que, dependendo do estágio e da intensidade da maré, partículas contendo OTs podem ser influenciadas pela contaminação de sedimentos finos provenientes do Porto de Paranaguá ou da lixiviação de contaminantes resultantes das atividades agrícolas, na Baía de Antonina. Entretanto, estudos futuros, mais aprofundados, realizados ao longo de toda a Baía, são necessários e indispensáveis para a melhor avaliação da dinâmica de transporte desses contaminantes.

Em decorrência dos resultados obtidos, também se recomenda a realização de bioensaios e trabalhos de campo, que possam avaliar o real impacto desta contaminação, observada no presente estudo para o meio abiótico, sobre os organismos desse estuário. Da mesma forma, faz-se necessário o monitoramento dos OTs em regiões de cultivo de ostras ou aonde ocorrem atividades de pesca.

O impacto dos OTs sobre o CEP é, portanto, de grande preocupação uma vez que estes compostos podem atuar negativamente sobre o sistema, afetando a saúde das comunidades estuarinas, influenciando inclusive, o desenvolvimento econômico e social da região.

## REFERÊNCIAS

**Padronização de acordo com as Normas para a apresentação de documentos científicos do sistema de bibliotecas da Universidade Federal do Paraná, 2007**

ABALOS, M.; BAYONA, J.M.; COMPANÓ, R.; GRANADOS, M.; LEAL, C.; PRAT, M.D. Analytical procedures for the determination of organotin compounds in sediment and biota: a critical review. **Journal of Chromatography A**. v.788, p.1- 49, 1997.

ALLEN, G.P.; SALOMOM, J.C.; BASSOULER P.; DE PENHOAT, Y.; DE GRANDPE E.C. Effects of tides on mixing and suspended sediment transport in macrotidal estuaries. **Sedimentary Geology**. v.26, p.69-90, 1980.

ALMEIDA, A.C.; WAGENER, A.L.R.; MAIA, C.; MIEKELEY, N. Speciation of organotin compounds in sediment cores from Guanabara Bay, Rio de Janeiro (Brazil) by gás chromatography-pulsed flame photometric detection. **Applied Organometallic Chemistry**. v.18, p.694-704, 2004.

ALZIEU, C.; SANJUAN, J.; DELTREIL, J. P.; BOREL, M. Tin contamination in Arcachon Bay: effects on oyster shell anomalies. **Marine Pollution Bulletin**. v.17, p.494-498, 1986.

AMBIENTE BRASIL. **Principais acidentes com petróleo de derivados no Brasil**. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>. Acesso em: 10 de Dezembro de 2007.

ANJOS, V. E. **Especiação de cobre e arsênio no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá**. 175p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

ANTIZAR-LADISLAO, B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. **Environment International**. v.34, n.2, p.292-308, 2008.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RE 899 de 29 de Maio de 2003**. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Disponível em: < [www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br) > acesso em novembro de 2007.

APPA - **Associação dos Portos de Paranaguá e Antonina**. Disponível em: <<http://www.pr.gov.br/portos>> Acesso em 20 de dezembro de 2007.

ARAMBARRI, I.; GARCIA, R.; MILLAN, E. Assessment of tin and butyltin species in estuarine superficial sediments from Gipuzkoa, Spain. **Chemosphere**. v.51, p.643-649, 2003.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAWB - Business as an Agent of World Benefit. **Projeto Anhaia Vive**. Disponível em: <[www.bawb.org.br](http://www.bawb.org.br)>. Acesso em 10 de Dezembro de 2007.

BENNETT, R. F. Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds. In: De Mora, S. J. (Ed). **Tributyltin: a case study of an Environmental Contaminant**. Cambridge Environmental Chemistry Series. Cambridge Univ. Press. Cambridge, p.21-61, 1996.

BERG, M.; ARNOLD, C.G.; MÜLLER, S.R.; MÜHLEMANN, J.; SCHWAZERNBACH, R.P. Sorption and desorption behavior of organotin compounds in sediment pore water systems. **Environmental Science & Technology** v.35, p.3151-3157, 2001.

BHOSLE, N.B.; GARG, A.; JADHAV, S.; HARJEE, R.; SAWANT, S. S.; VENKAT, K.; ANIL, A.C. Butyltins in water, biofilm, animals and sediments of the west coast of India. **Chemosphere**. v.57, p.897-907, 2004.

BIGARELLA, J.J. **Problemas de Assoreamento na Baía de Paranaguá (PR)**. In: Boldrini E.B.; SOARES, C.R.; PAULA, E.V. (Orgs). Dragagens Portuárias no Brasil – Licenciamento e Monitoramento Ambiental. Governo do Estado do Paraná/ SEMA-Pr/ ADEMADAM/ UNIBEM. Antonina, PR, 2007.

BLUNDEN, S. J.; EVANS, C. J. Organotin compounds In: Hutzinger, O (Ed) **The Handbook of Environmental Chemistry**. Berlim:Springer-Verlog, v.3, p.1-44, 1990.



BRYAN, G. W.; GIBBS, P. E.; BURT, G. R. A comparasion of the effectiveness of tri-n-butyltin chloride and the five other organotin compounds in promoting the development of imposex, in the dogwhelk, *Nucella lapillus*. **Journal of Marine Biology**. v.68, p.733-744, 1988.

BUENO, M.; ASTRUC, A.; ASTRUC, M.; BEHRA, P. Dynamic Sorptive Behaviour of Tributyltin on Quartz Sand at Low Concentration Levels: effect of pH, flow rate, and monovalent cations. **Environmental Science and Technology**. v.32, p.3919-3925, 1998.

BUGGY, C.J.; TOBIN, J.M. Seasonal and Spatial distributions of tributyltin in surface sediment of the Tolka Estuary, Dublin, Ireland. **Environmental Pollution**. v.143, p.294-303, 2006.

CAMPILLO, N.; AGUINAGA, N.; VIÑAS, P.; LÓPEZ-GARCIA, I.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Speciation of organotin compounds in waters and marine sediments using purge-and-trap capillary gás chromatography with atomic emission detection. **Analytica Chimica Acta**. v.525, p.273-280, 2004.

CASTRO, I.B.; BEMVENUTI, C.E.; FILLMANN, G. Preliminary Apprasial of Imposex in Areas Under the Influence of Southern Brazilian Harbors. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**. v.2, n.1, p.73-79, 2007.

CEM – Centro de Estudos do Mar. Universidade Federal do Paraná. **Diagramas de maré**. Disponível em: <<http://www.cem.ufpr.br>>. Acesso em Janeiro de 2008.

CEULEMANS, M.; ADAMS, F. Evaluation of sample preparation methods for organotin speciation analysis in sediments-focus on monobutyltin extraction. **Analytica Chimica Acta**. v.317, p.161-170, 1995.

CEULEMANS, M.; SLAETS, S.; ADAMS, F. Speciation of organotin in environmental sediment samples. **Talanta**. v.46, p.395-405, 1998.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357 de 17 de Março de 2005**. O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, no uso das

atribuições que lhe confere o art. 6º, inciso II e 8º, inciso 7 da lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto n. 99.274, de 6 de junho de 1990.

CROMPTON, T.R. **Ocurrence and Analysis of Organometallic Compounds in the Environment**. Ed. Wiley, 237p, 1998.

DAY, J.W.; HALL, C.A.S.; KEMP, W.M.; YANEZ-ARANCIBIAS, A. **Estuarine Ecology**. John Wiley & Sons, Inc. New York, 558p, 1989.

DE MORA, S. J.; FOWLER, S. W.; CASSI, R.; TOLOSA, I. Assessment of organotin contamination in marine sediments and biota from the Gulf and adjacent region. **Marine Pollution Bulletin**. v.46, p.401-409, 2003.

DELUCCHI, F.; TOMBESI, N.B.; FREIJE, R.H.; MARCOVECCHIO, J.E. Butyltin Compounds in Sediments of the Bahía Blanca estuary, Argentina. **Environmental Monitoring Assessment**. v.132, p.445-451, 2007.

DÍEZ, S.; ÁBALOS, M.; BAYONA, J.M. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. **Water Research**. v.36, p.905-918, 2002.

DOPP, E.; HARTMANN, L.M.; VON RECKLINGHAUSEN, U.; FLOREA, A.M.; RABIEH, S.; SHOKOUHI, B.; HIRNER, A.V.; OBE, G.; RETTENMEIER, A.W. The cyto- and genotoxicity of organotin compounds is dependent on the cellular uptake capability. **Toxicology**. v.232, p.226-234, 2007.

DWIRSMAN, E.K.; DAWSON, R. **Marine Organic Chemistry: Evolution, Composition, Interactions and Chemistry of Organic Matter in Seawater**. Elsevier: New York, 521p, 1981.

99

DYER, K.R. Sediment processes in estuaries: future research requirements. **Journal of Geophysical Research**. v.94:14, p.327-339, 1989.

EIA – Estudo de Impacto Ambiental. **Porto de Paranaguá- Diagnóstico Ambiental das áreas de influência**. 152p, 2005.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Tributyltin (TBT) – Final**. 138p, 2003.

FAVORETO, R. **Adaptação e validação de metodologia para determinação de resíduos de pesticidas organoestânicos em solo**. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

FELIZZOLA, J. F. **Especiação de Compostos Butílicos de Estanho em Sedimentos Superficiais da Baía de Todos os Santos**. Dissertação (Mestrado em Química)- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

FENT, K. Ecotoxicological problems associated with contaminated sites. **Toxicology Letters**. v.140-141 p.353-365, 2003.

FENT, K.; LOOSER, P.W. Bioaccumulation and bioavailability of tributyltin chloride: influence of pH and humic acids. **Water Research**. v.29, n7, p1631-1637, 1995.

FERNANDEZ, M.A. **Compostos orgânicos de estanho na Baía de Guanabara: sua distribuição e possíveis impactos**. Tese (Doutorado em Química), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2001.

FERNANDEZ, M. A.; DE LUCA REBELLO WAGENER, A.; LIMAVERDE, A. M.; SCOFIELD, A. L.; PINHEIRO, F. M.; RODRIGUES, E. Imposex and surface sediment speciation: A combined approach to evaluate organotin contamination in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Marine Environmental Research**. v.59, p.435-452, 2005.

FILLMAN, G.; MACHADO, E.C.; MARTINS, C.C.; SÁ, F. **Poluentes orgânicos persistentes nos sedimentos dos canais de acesso aos portos de Paranaguá e Antonina (PR)**. In: BOLDRINI, E.B.; SOARES, C.R.; PAULA, E.V. (Orgs). Dragagens Portuárias no Brasil –Licenciamento e Monitoramento Ambiental. Governo do Estado do Paraná/ SEMA-Pr/ ADEMADAM/ UNIBEM. Antonina, PR, 2007.

FRANZ, B.; PATCHINEELAM, S.M.; PATCHINEELAM, S.R. **Seasonal distribution of Zn and Cd metals in the particulate suspended matter within Sepetiba Bay river plume.** In: 4<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Geochemistry of Tropical Countries, 2004, Búzios. 4<sup>th</sup> ISGETEC Book of Abstracts. Niteroi: Editora UFF, Geoquímica, v.1, p.526-527, 2004.

FROMME, H.; MATTULAT, A.; LAOHRZ, T.; RUDEN, H. Occurrence of organotin compounds in house dust in Berlin (Germany). **Chemosphere.** v.58 p.1377-1383, 2005.

GABBIANELLI, R.; MORETTI, M.; CARPENÈ, E.; FALCONI, G. Effect of different organotins on DNA of mollusk (*Scapharca inaequivalvis*) erythrocytes assessed by the comet assay. **Science of the Total Environment.** v.367, p.163-169, 2006.

GADD, G.M. Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate. **Science of the Total Environment.** v.258, p.119-127, 2000.

GODOI, A. F. L. **Estudo sobre a ocorrência de compostos organoestânicos em sedimentos marinhos superficiais na costa do estado de São Paulo.** Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, 2001.

GODOI, A.F.L.; FAVORETO, R.; SANTIAGO-SILVA, M. Contaminação Ambiental por Compostos Organoestânicos. **Química Nova.** v.26, n.5, p. 708-716, 2003.

GÓMEZ-ARIZA, J. L.; SANTOS, M. M.; MORALES, E.; GIRÁLDEZ, I.; SÁNCHEZ-RODAS, D.; VIEIRA, N.; KEMP, J.F.; BOON, J. P.; TEM-HALLERS-TJABBES, C. C. Organotin contamination in the Atlantic Ocean off the Iberian Peninsula in relation to shipping. **Chemosphere.** v.64 p. 1100-1108, 2006.

GONZÁLEZ-TOLEDO, E.; COMPAÑÓ, R.; GRANADOS, M.; PRAT, M.D. Detection techniques in speciation analysis of organotin compounds by liquid chromatography. **Trends in Analytical Chemistry.** v.22, n1, p.26-33, 2003.

GUARD, H. B.; COBERT, A. B.; COLEMAN, W. M. Methylation of trimethyltin compounds by estuarine sediments. **Science**. v.213, p. 70-771, 1981.

HARINO, H.; FUKUSHIMA, M.; KAWAI, S. Temporal trends of organotin compounds in the aquatic environment of the Porto of Osaka, Japan. **Environmental Pollution**. v. 105. p.1-7, 1999.

HERMAN, P.M.J.; HEIP, C.H.R. Biogeochemistry of the Maximum Turbidity Zone of Estuaries (MATURE): some conclusions. **Journal of Marine Systems**. v.22, p. 89-104, 1999.

HOCH, M.; ALONSO-AZCARATE, J.; LISCHICK, M. Assessment of adsorption behaviour of DBT to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT). **Environmental pollution**. v.123, n.2, p.217-227, 2002.

HOCH, M. Organotin compounds in the environment- an overview. **Applied Geochemistry**. v.16, p.719-743, 2001.

IMO- Internacional Maritime Organization. **MEPC Resolution adopted in 1990** 46(30). <[www.imo.org](http://www.imo.org)> Acesso em 02 de setembro de 2006.

INABA K.; SHIRAISHI, H.; SOMA, Y. Effects of salinity, pH and temperature on aqueous solubility of four organotin compounds. **Water Research**. v. 29, n.5, p.1415-1417, 1995.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. 35p, 2003.

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry. Analytical, applied, clinical, inorganic, and physical chemistry divisions interdivisional working party for harmonization of quality assurance schemes for analytical laboratories. **Pure Applied Chemistry**. v.74, n.5, p.835-855, 2002.

JAY, D.A.; MUSIAK, J.D. Particle trapping in estuarine tidal flows. **Journal of Geophysical Research**. v.99:20, p.445-461, 1994.

KNOPPERS, B. A.; BRANDINI, F. P.; THAMM, C. A. "Ecological studies in the Bay of Paranaguá". II. Some physical and chemical characteristics. **Nerítica**. v.2, p.1-36, 1987.

KNOX, G.A. "Estuarine ecosystems: A systems approach", vol.I, 289p, 1986.

KOLM, H.E.(Coord). **Avaliação dos impactos decorrentes da construção de um píer pela FOSPAR – Fertilizantes Fosfatados do Paraná S.A.** 184 p. Pontal do Paraná: UFPR/CEM/FOSPAR. Relatório Técnico, 2002.

KOSTANTINOU, I. **Antifouling Paint Biocides**. The handbook of Environmental Chemistry, 266p, 2006.

LAMOUR, M. R.; SOARES, C. R.; CARRILHO, J. C. Mapas de parâmetros texturais de sedimentos de fundo do Complexo Estuarino de Paranaguá – PR Ed. UFPR. **Boletim Paranaense de Geociências**. v.55, p.77– 82, 2004.

LAMOUR, M.R.; SOARES, C.R.; CARRILHO, J.C. Mapas de parâmetros texturais de sedimentos de fundo do Complexo Estuarino de Paranaguá-PR. **Boletim Paranaense de Geociências**. v.55, p.77-82, 2004.

LAMOUR, M.R.; SOARES, C.R. **Variação das características granulométricas dos sedimentos de fundo no canal navegável aos portos da Baía de Paranaguá**. In: BOLDRINI E.B.; SOARES, C.R.; PAULA, E.V. (Orgs). Dragagens Portuárias no Brasil –Licenciamento e Monitoramento Ambiental. Governo do Estado do Paraná/ SEMA-Pr/ ADEMADAM/ UNIBEM. Antonina, PR. p.244-253, 2007.

LANA, P.C. Macrofauna benthica de fundos sublitorais não consolidados da Baía de Paranaguá (Paraná). **Nerítica**. v.1 (3), p. 79-89, 1986.

LANA, P.C., MARONE, E., LOPES, R.M., MACHADO, E.C. **The Subtropical Estuarine Complex of Paranagua Bay, Brazil**. Coastal Marine Ecosystems of Latin America. In: SEELINGER, U & KJERFVE, B. Ecological studies, 144, p.131-145, 2000.

103

LANGSTON, W.J.; POPE, N.D. Determinants of TBT Adsorption and Desorption in Estuarine Sediments. **Marine Pollution Bulletin**. v.31, n1-3, p.32-43, 1995.

LAUGHLIN, R. B. Bioaccumulation of TBT by aquatic organisms. In: CHAMP, M.A.; SELIGMAN, P. F. **Organotin Environmental Fate and Effects**. Chapman & Hall, London, p.331-357, 1996.

LAUTERT, L.F.; SÁ, F.; MACHADO, E.; BRANDINI, N.; MARONE, E.; NOERNBERG, M.A.; MAURO, C. Diagnosis and environmental planning for Paranaguá-Pr-Brazil. **Journal of Coastal Research**. SI39, p.967-970, 2004.

LEE, C. -C.; HSIEH, C.-Y.; TIEN, C.-J. Factors influencing organotin distribution in different marine environmental compartments, and their potencial health risk. **Chemosphere**. v.65, n.4, p.547-559, 2006.

LYSSIMACOU, A.; JENSSEN, B.M.; ARUKWE, A. Brain Cytochrome P450 aromatase Gene Isoforms and activity Levels in Atlantic Salmon After Waterborne Exposure to Nominal Environmental Concentrations of the Pharmaceutical Ethynylestradiol and Antifoulant Tributyltin. **Toxicological Sciences**. v.91(1), p.82-92, 2006.

LUIJTEN, J. G. A. Aplications and Biological Effects of Organotin Compounds. IN: SAWYER, A. K., (ed). **Organotin Compounds**. New York: Dekker, v.3, p.931-974, 1987.

MAACK, R. **Geografia física do Estado do Paraná**. Olympio, Rio de Janeiro, e Secretaria de Estado da Cultura e Esportes, Curitiba. 450p, 1981.

MACHADO, C. **Caracterização química dos agregados e sedimento superficial na Zona de Máxima Turbidez no Complexo Estuarino de Paranaguá**. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Paraná, 2007.

MANTOVANELLI, A.M. **Caracterização da dinâmica hídrica e do material particulado em suspensão na Baía de Paranaguá e em sua bacia de drenagem**. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Paraná, 1999.

MANTOVANELLI, A.; MARONE, E.; DA SILVA, E. T.; LAUTERT, L. F.; KLINGENFUSS, M.S.; PRATA JR, V. P.; NOERNBERG, M. A.; KNOPPERS, B. A. & ÂNGULO, R. J. Combined tidal velocity and duration asymmetries as a determinant of water transport and residual flow in Paranaguá Bay estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. v.59:523-537, 2004.

MAR E COSTA. Projeto Gestão Integrada da Zona Costeira do Paraná com Ênfase na Área Marinha. **Programa Nacional de Meio Ambiente – PNMA II**. Governo do Estado do Paraná. Curitiba, 2006.

MARCIC, C.; LE HECHO, I.; DENAIX, L.; LESPE, G. TBT and TPhT persistence in a sludged soil. **Chemosphere**. V.65, n.11, p.2322-2332, 2006.

MARONE, E.; GUIMARÃES, M.R.F.; CAMARGO, R.; PRATA JUNIOR, V.P.; KLINGERNFUSS, M.S. **Caracterização física das condições oceanográficas, meteorológicas e costeiras das zonas estuarinas da Baía de Paranaguá**. In: CONGRESSO LATINO – AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR, 6., Mar del Plata, Argentina. Resumos. p. 129, 1995.

MARONE, E.; MACHADO, E.C.; LOPES, R.M.; SILVA, E.T. "Land-ocean fluxes in the Paranaguá Bay Estuarine System." **Brazilian Journal Of Oceanography**, v.53, p.169 – 181, 2005.

MARSOT, P.; PELLETIER, E.; SNT-LOUIS, R. Effect of triphenyltin Chloride on growth of the Marine Microalgae *Parilora – Lutheri* in Continuous Culture. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicological**. v.54, p.389, 1995.

MARTÍNEZ-LLADÓ, X.; GILBERT, O.; MARTÍ, V.; DÍEZ, S.; ROMO, J.; BAYONA, J.M.; PABLO, J. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and tributyltin (TBT) in Barcelona harbour sediments and their impact on benthic communities. **Environmental Pollution**. v.149, p.104-113, 2007.

McCONNAUGHEY, B.H. **Introducción a la Biología Marina**. Editora Acriba: Zaragoza, España. 455p, 1974.

MICHAUD, M.-H.; POELETIER, E. Sources and Fate of Butyltins in the St. Lawrence Estuary ecosystem. **Chemosphere** 64 p.1074-1082, 2006.

MMA. **Gestão dos Recursos Naturais: subsídios à elaboração da Agenda 21 brasileira**. Orgs: Maria do Carmo de Lima Bezerra e Tania Maria Tonelli Munhoz. Ministério do Meio Ambiente; Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis; Consórcio TC/BR/FUNATURA. Brasília, DF, 2000.

MORABITO, R.; MASSANISSO, P.; QUEVAUVILLER, P. Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples. **Trends in analytical chemistry**. v.19, n.2 p. 113-119, 2000.



MORCILLO, Y.; RONIS, M.J.J.; PORTE, C. Effects of tributyltin on the Phase I testosterone metabolism and steroid titres of the clam *Ruditapes decussata*. **Aquatic Toxicology**. v.42, n.1, p.1-13, 1998.

NIENCHESKI, L.F.; SANTOS, C.S.G. **Contaminantes: metais, hidrocarbonetos e organoclorados**. In: LANA, P.C.; BIANCHINI, A.; RIBEIRO, C.; NIENCHESKI, L.F.; SANTOS, C.S.G.; FILLMANN, G. (orgs). Avaliação Ambiental de Estuários Brasileiros: aspectos metodológicos. Rio de Janeiro. Museu nacional, 2006.

NOERNBERG, M. A. **Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá - Paraná - Brasil: um estudo a partir de dados *in situ* e Landsat – TM**. Tese (Doutorado em Geologia), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 180p., 2001.

NUYTSENS, J. **Evaluation of the GC-PFPD for the Determination of Organotin Compounds in Environmental Samples**. Vrije Universiteit Brussel, 2004.

ODUM, E. P. **Ecologia**. Ed. Guanabara S.A. p 377-380. Rio de Janeiro-RJ, 1983.

ORTIZ, A.; TERUEL, J. A.; ARANDA, F.J. Effect of triorganotin compounds on membrane permeability. **Biochimica et Biophysica Acta**. 1720 p. 137-142, 2005.

PATCHINEELAM, S. **Transporte de Metais Pesados no MPS na Baía de Guanabara, RJ, num ciclo de maré**. Produção UFPR, Setor de Ciências Exatas e da Terra. Disponível em: <[www.dgp.cnpq.br](http://www.dgp.cnpq.br)>. Acesso em Novembro de 2007.

PELLERITO, C.; NAGY, L.; PELLERITO, L.; SZORCSIK, A. Biological activity studies on organotin (IV)<sup>n+</sup> complexes and parent compounds. **Journal of Organometallic Chemistry**. v. 691 p.1733-1747, 2006.

PESSOA, I.A. **Imposex em *Stramonita haemastoma* na Baía de Paranaguá: Evidência de Impactos de Tributilestanho usado em Antiincrustantes navais**. Relatório de Iniciação Científica. Universidade Federal do Paraná- Centro de Estudos do Mar, Pontal do Paraná, 2007.

RANDALL, L.; WEBER, J. Adsorptive behaviour of butyltin compounds under simulated estuarine conditions. **Science of Total Environment**. v.57, p.191-203, 1986.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**. v.27, n.5, p.771-780, 2004.

RIBEIRO, C.G. **Bactérias de vida livre e aderidas a agregados (MPS) presentes na Zona de Máxima Turbidez da Baía de Paranaguá**. Monografia (Graduação em Oceanografia), Centro de Estudos do Mar – Universidade Federal do Paraná. 92p., 2007.

RIZZI, J. **Compostos organoclorados em ostras (Crassostrea Rhizophorae) do complexo estuarino de Paranaguá-PR**. Monografia (Graduação em Oceanografia), Centro de Estudos do Mar-Universidade Federal do Paraná. 87p, 2007.

RUDEL, H. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.56, p.180-189, 2003.

SÁ, F. **Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR**. Dissertação (Mestrado em Geologia)- Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2003.

SÁ, F.; MACHADO, E.C.; ANGULO, R.J.; VEIGA, F.A.; BRANDINI, N. Arsenic and heavy metals in sediments near Paranaguá Port, southern Brazil. **Journal of Coastal Research**. SI 39, p.1066-1-68, 2006.

SÁ, F.; MACHADO, E.C. **Metais Pesados e arsênio em sedimentos do canal de acesso aos portos do Estado do Paraná (PR)**. In: Boldrini E.B., SOARES, C.R., PAULA, E.V. (Orgs). Dragagens Portuárias no Brasil –Licenciamento e Monitoramento Ambiental. Governo do Estado do Paraná/ SEMA-Pr/ ADEMADAM/ UNIBEM. Antonina, PR. 253-264p., 2007.

SALAZAR, M. H.; SALAZAR, S. M. Assessing site-specific effects of TBT contamination with mussel growth rates. **Marine Environment Research**. v.32, p.131-150, 1991.

SANTOS, D.M.; BOSSINI, J.A.T.; PREUSSLER, K.H.; VASCONCELOS, E.C.; CARVALHO-NETO, F.S.; CARVALHO-FILHO, M.A.S. Avaliação de Metais Pesados na Baía de Paranaguá, PR, Brasil, sob influência das Atividades Antrópicas. **Journal of the Brazilian Ecotoxicology Society**., v1, n2, p.157-160, 2006.

SEAB - Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná. **Porto de Paranaguá**. Disponível em: <<http://www.seab.pr.gov.br>> Acesso em Setembro de 2007.

SCRIMSHAW, M. D.; WAHLEN, R.; CATTERICK, T.; LESTER, J.N. Butyltin compounds in a sediment core from the old Tilbury basin, London, UK. **Marine Pollution Bulletin**. v.50. p.1500-1507, 2005.

SIGMA-ALDRICH. **Products properties**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com>> Acesso em Janeiro de 2008.

SNUC. Sistema Nacional de Unidades de Conservação. Ministério do Meio Ambiente. **Lei nº9.985** de 18 de Julho de 2000.

SOARES, C.R.; NOERNBERG, M.A. **A presença de lama fluida e navegabilidade no canal de acesso à região portuária de Antonina (PR)**. In: BOLDRINI E.B.; SOARES, C.R.; PAULA, E.V. (Orgs). Dragagens Portuárias no Brasil – Licenciamento e Monitoramento Ambiental. Governo do Estado do Paraná/ SEMA-Pr/ ADEMADAM/ UNIBEM. Antonina, PR. p.244-253, 2007.

STÄB, J.A.; TRAAS, T.R.; STROOMBERG, G.; KESTEREN, J.; LEONARDS, P.; HATTUM, B.; BRINKMAN, T.A.; COFINO, W.P. Determination of organotin compounds in foodweb of a shallow freshwater lake in The Netherlands. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. v.31, p.319-328, 1996.

STEBBING, A.R.D. Organotins and Water Quality- Some Lessons to be Learned. **Marine Pollution Bulletin**. v.16, n10, p.383-390, 1985.

STRICKLAND J. L. H; PARSONS T. R. **A Practical Handbook of Seawater Analysis**. Bull. Fish Res. Board Can., 167 p., 1972.

SUDARYANTO, A.; TAKAHASHI, S.; IWATA, H.; TANABE, S.; MUCHTAR, M.; RAZAK, H. Organotin residues and the role of anthropogenic tin sources in the coastal marine environment of Indonesia. **Marine Pollution Bulletin**. v.50, p.208-236, 2005.

SUZUKI, S.; MATSUDA, R.; SAITO, Y. Molecular species of tri-n-butyltin compounds in marine products. **Agriculture Food Chemistry**. v.40, p.1437-1443, 1992.

TAN, H.L.; CLARCKE, B.; LOCKINGTON, D. **Analysis of Organotin (TBT) in the environment and Analytical Methods**. Tese. CHEE 4006/7. The University of Queensland, Australia, 2004.

TANGUY, A.; FERNANDEZ CASTRO, N.; MARHIC, A.; MORAGA, D. Effects of na Organic Pollutant (Tributyltin) on Genetic Structure in the Pacific Oyster *Crassostrea gigas*. **Marine Pollution Bulletin**. v.38, n.7, p. 550-559, 1999.

TESFALIDET, S. Screening of organotin compounds in the Swedish environment. **Analytical Chemistry**. Umea University, 2004.

TRANT, J.M.; LEHRTER, J.; GREGORY, T.; NUNEZ, S.; WUNDER, J. Expression of Cytochrome P450 Aromatase in the Channel Catfish, *Ictalurus punctatus*. **Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**. v.61, n.3-6, p.393-397, 1997.

TSUNOI, S.; MATOBA, T.; SHIOJI, H.; GIANG, L.T.H.; HARINO, H.; TANAKA, M. Analysis of organotin compounds by grinard derivatization and gás chromatography-ion trap tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. v.962, p.197-206, 2002.

USDH. United States Department of Health and Human Services. **Toxicological Profile for Tin and Tin compounds**. Public Health Service, 426p, 2005.

VELLA, A. J.; MINTOFF, B.; AXIAK, V. Analytical Aspects of the Gas Chromatographic Determination of Tributyltin and Metabolics in environmental Samples. **Science of the Total environment**. v.258, p.81-88, 2000.

VELTMAN, K.; HUIJBREGTS, M.A.J.; VAN DEN HEUVEL-GREVE, M.J.; VETHAAK, A.D.; HENDRIKS, A.J. Organotin accumulation in an estuarine food chain: Comparing field measurements with model estimations. **Marine Environmental Research**. v.61, p.511-530, 2006.

WAITE, M.E; WALDOCK, M.J.; THAIN, J.E.; SMITH, D.J.; MILTON, S.M. Reductions in TBT concentrations in UK estuaries following legislation in 1986 and 1987. **Marine Environmental Research**. v.32, p.89-111, 1991.

WATANABE, N.; SAKAI, S.; TAKATSUKI, H. Release and degradation Half lives of Tributyltin in sediment. **Chemosphere**. v.31, n.3 p.2809-2816, 1995.

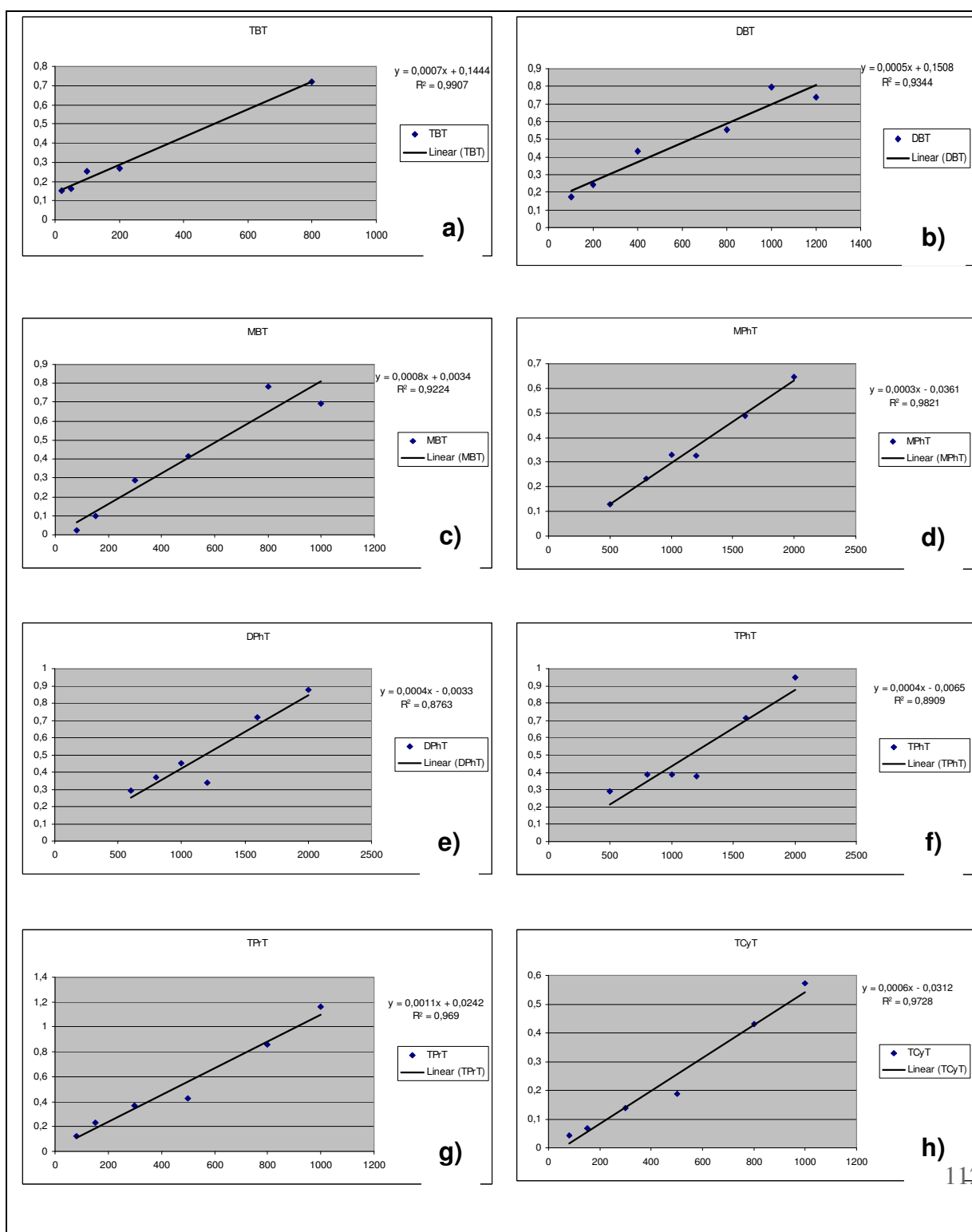
WONG, P. T. S.; CHAU, Y.K.; KRAMER, O.; BENGERT, G.A. Structure-toxicity relationship of tin compounds on algae. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**. v.39, p483-488, 1982.

ZHOU, J.L.; ROWLAND, S.J. Evaluation of the Interactions between hydrophobic organic pollutants and suspended particles in the estuarine waters. **Water Research**. v.31, n.7, p.1708-1718, 1997.

## APÊNDICES

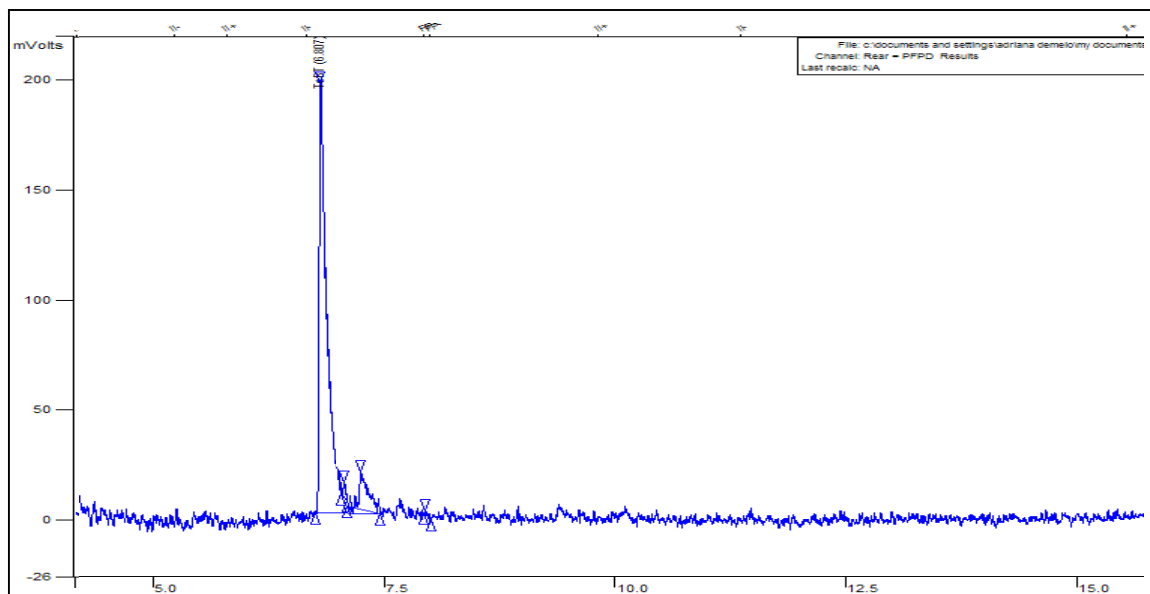
APÊNDICE 1 - Curva de Calibração dos OTs.....	111
APÊNDICE 2 - Cromatograma obtido na análise do branco em amostras de MPS .....	112
APÊNDICE 3 - Gráficos de Linearidade dos OTs .....	113
APÊNDICE 4 - Concentrações de OTs obtidas nas amostras de sedimento superficial .....	114
APÊNDICE 5 - Concentrações de OTs obtidas nas amostras de Material Particulado em Suspensão .....	115

APÊNDICE 1- Curvas de calibração dos OTs. Concentrações no eixo X e Área do pico no eixo Y (resultados corrigidos pelo padrão interno). a)Tributilestanho (TBT); b)Dibutilestanho (DBT); c)Monobutilestanho (MBT); d)Monofenilestanho (MPhT); e)Difenilestanho (DPhT); f)Trifenilestanho (TPhT); g)Tripropilestanho (TPrT); h)Triciclohexilestanho (TCyT).



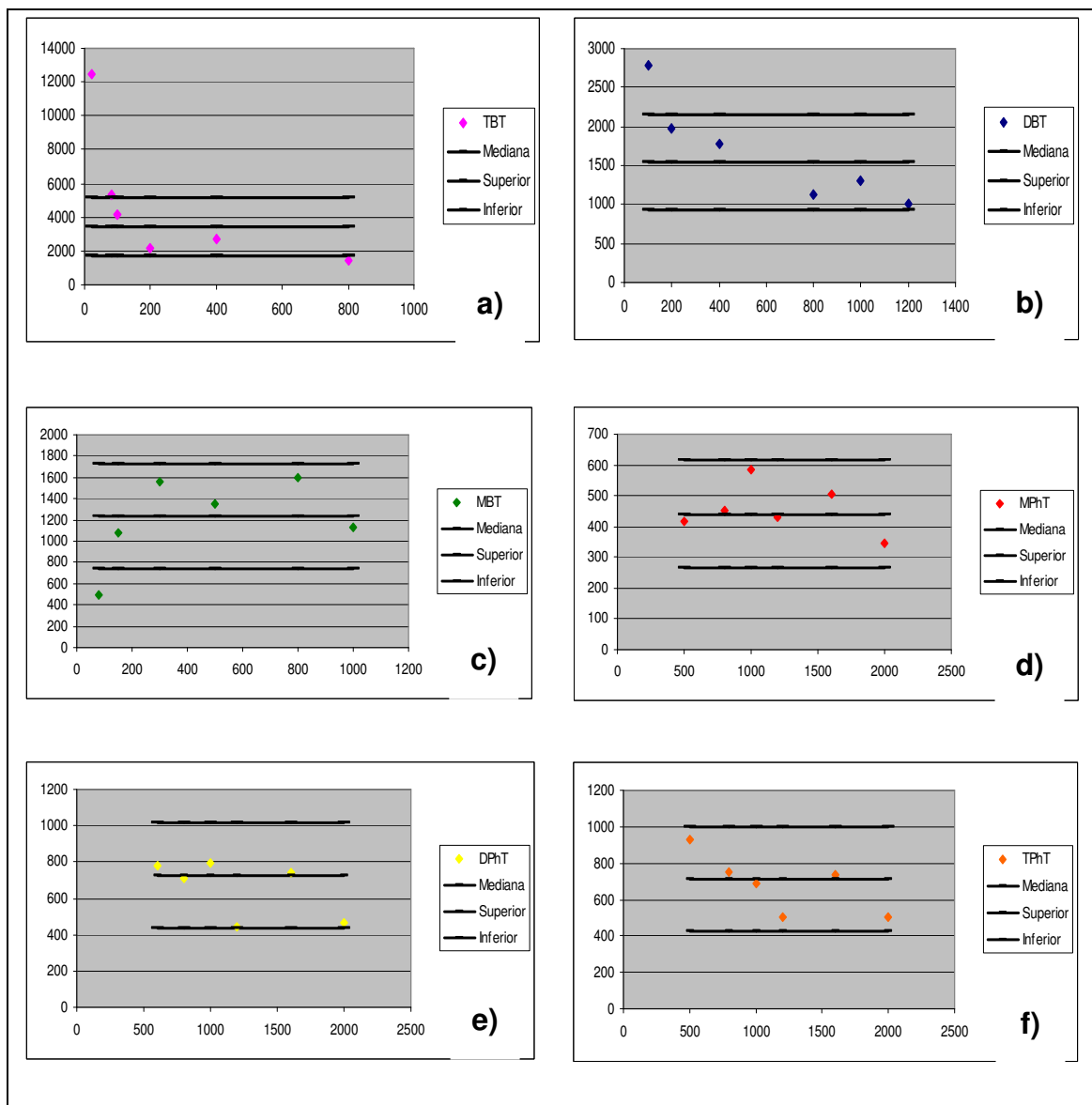
APÊNDICE 2 - Cromatograma obtido na extração do branco, que corresponde ao procedimento normal de extração dos OTs sem que a amostra esteja presente. Análise obtida no CG/PFPD com filtro de 610nm, coluna DB5, programação de

temperatura 130°C (1min) – 280°C/min(10 min/min) (4min), temp. injetor 250°C, temp. detector 300°C, fluxo gás de arraste 1,7 ml.min<sup>-1</sup>.



APÊNDICE 3- Gráficos de linearidade obtidas para OTs (Valores corrigidos pelo padrão interno). a)Tributilestanho (TBT); b)Dibutilestanho (DBT); c)Monobutilestanho (MBT); d)Monofenilestanho (MPHT); Difenilestanho (DPHT); Trifenilestanho (TPHT).





APÊNDICE 4 - Concentrações de OTs obtidas nas amostras de sedimento superficial (n=3) e seu coeficiente de variação (CV%). Valores expressos em ng Sn.g<sup>-1</sup> sed. seco

<b>Amostra</b>	<b>MBT</b>	<b>DBT</b>	<b>TBT</b>	<b>MPhT</b>	<b>DPhT</b>	<b>TPhT</b>
<b>11</b>	250 ± 1	240 ± 10	363 ± 8	n.d	n.d	n.d
<b>21</b>	n.d	n.d	469 ± 7	n.d	n.d	n.d
<b>25</b>	640±14	808±9	598±11	n.d	n.d	n.d
<b>30</b>	347±4	784±6	600±2	799±17	3019±24	311±19
<b>32</b>	4063±10	599±9	466±12		314±2	775±11
<b>34</b>	306±2	517±21	503±13	277±11	274±9	189±4
<b>36</b>	414±10	866±12	638±7	745±25	735±16	325±30
<b>40</b>	358±6	600±2	528±7	n.d	n.d	n.d
<b>43</b>	272±5	500±8	428±12	551±5	559±20	356±11
<b>48</b>	299±10	456±10	497±5	n.d	n.d	n.d
<b>54</b>	485±17	508±16	604±12	n.d	n.d	n.d
<b>55</b>	373±14	571±16	543±12	n.d	n.d	n.d
<b>56</b>	295±8	293±15	2796±6	n.d	n.d	n.d
<b>62</b>	1490±12	551±13	546±7	n.d	n.d	n.d
<b>72</b>	465±31	577±12	552±15	n.d	n.d	n.d
<b>74</b>	302±4	490±10	466±8	n.d	n.d	n.d
<b>75</b>	n.d	n.d	415±7	n.d	n.d	n.d

n.d.- Não detectado (abaixo do limite de detecção do equipamento)

APÊNDICE 5 - Concentrações de OTs obtidas nas amostras de Material Particulado em Suspensão e seu coeficiente de variação (CV%). Valores obtidos pela injeção em triplicata e expressos em ng Sn.L<sup>-1</sup>.

<b>Amostra</b>	<b>MBT</b>	<b>DBT</b>	<b>TBT</b>	<b>MPhT</b>	<b>DPhT</b>	<b>TPhT</b>
<b>Q1F</b>	130±15	229±30	167±3	n.d	n.d	n.d
<b>Q1S</b>	15±28	16±4	51±12	n.d	n.d	n.d
<b>Q2F</b>	159±9	217±16	204±14	n.d	n.d	n.d
<b>Q3F</b>	256±5	450±6	348±2	700±10	n.d	223±2
<b>Q3S</b>	145±3	162±7	495±16	143±3	183±12	232±23
<b>Q4F</b>	206±7	295±0,04	261±7	n.d	n.d	n.d
<b>Q5F</b>	102±10	151±15	125±4	n.d	n.d	n.d
<b>Q5S</b>	14±24	n.d	40±28	n.d	n.d	n.d
<b>S1F</b>	357±3	n.d	253±4	n.d	n.d	n.d
<b>S1S</b>	27±26	18±0,02	55±20	n.d	n.d	n.d
<b>S2F</b>	253±7	338±13	375±7	n.d	n.d	n.d
<b>S3F</b>	212±5	n.d	279±5	109±20	83±23	n.d
<b>S3S</b>	27±24	n.d	46±21	20±17	n.d	5±28
<b>S5F</b>	181±19	199±9	237±13	n.d	93±32	n.d
<b>S5S</b>	17±22	n.d	25±8	10±19	n.d	n.d

n.d.- Não detectado (abaixo do limite de detecção do equipamento)